

УДК: 631.416:631.453

О нормировании содержания мышьяка в почвах

Безуглова О. С., Околелова А. А.

Аннотация:

Слабое загрязнение почв мышьяком оценивается регламентирующими документами в интервале от 2 фоновых значений до ПДК. Показано, что такая оценка для мышьяка некорректна, так как ПДК рассчитывается как превышение фона на 2 мг/кг. Предложено использовать с этой целью интервал содержания мышьяка от одного фона до ПДК. Другой информативной оценкой накопления мышьяка в почве является соотношение его концентраций к региональному фоновому значению, а при отсутствии таковой — к кларку в почве (Кк). Однако для этого показателя отсутствует оценочная шкала, что снижает его ценность как инструмента оценки степени загрязнения. В статье предложены оценочные градации.

Ключевые слова: *мышьяк, ПДК, нормирование содержания, оценка загрязнения, каштановые почвы, черноземы*

Введение

Мышьяк — тридцать третий элемент периодической системы — относится к пятой группе вместе с азотом, фосфором, сурьмой и висмутом. Металлоид, негативное воздействие которого оценивают, как и тяжелых металлов, 1 классом опасности (ГОСТ 17.4.1.02-+83) [1]. Мышьяк известен в трех модификациях. Наиболее устойчивой является серый или металлический мышьяк, на воздухе он не окисляется. Неметаллическая модификация (желтый) менее устойчива, имеет молекулярную кристаллическую решетку, на воздухе легко окисляется. Черный мышьяк — аморфный, также не окисляется на воздухе [2, 3]. Это значит, что при изменении окислительно-восстановительных условий элемент достаточно устойчив в связи с его возможностью изменять аллотропную форму.

Ограничения в миграции соединений мышьяка могут быть связаны с его сорбцией на поверхности органических и минеральных коллоидов [4]. Снижение рН почвы уменьшает адсорбированность мышьяка и приводит к возрастанию его концентраций в почвенном растворе [4, 5]. В кислых почвах ведущую роль в закреплении мышьяка играют его соединения с полуторными окислами, обладающие низкой миграционной способностью, накапли-

вающиеся преимущественно в иллювиальных горизонтах. Более того, в них мышьяк концентрируется в железисто-марганцевых орштейнах [6].

В щелочных условиях растворимость мышьяка, а значит, и его подвижность — возрастают [7]. Находящиеся в почве соединения и минералы мышьяка легко растворимы, особенно в восстановительной среде [4, 8].

В то же время в карбонатных почвах большое значение имеет хемосорбция мышьяка с карбонатами. Так как образованные соединения малоподвижны в нейтральных и слабокислых условиях, то с ростом pH подвижность мышьяка возрастает [6, 9, 10].

Кларк мышьяка в почвах мира по А. П. Виноградову равен 5 мг/кг, а для почв США — 6,5 [6, 11]. Фоновое содержание мышьяка согласно письму Минприроды РФ [12] в черноземах составляет 5,6 мг/кг, в каштановых почвах — 5,2, в дерново-подзолистых — в зависимости от гранулометрического состава изменяется от 1,5 до 2,2 мг/кг. В то же время ПДК элемента равно 2 мг/кг. В гигиеническом нормативе [13] оговорено, что эта величина дается «с учетом фона (кларка)». Иными словами для черноземов ПДК должно составлять 7,6 мг/кг, а для песчаных дерново-подзолистых почв только 3,5 мг/кг. Но в уже упоминавшемся письме Минприроды [12] эта оговорка отсутствовала, поэтому на практике нередко приходится сталкиваться со ссылкой на ПДК по мышьяку без этого существенного уточнения. Различия возникают и благодаря наличию ОДК, которые изменяются от 2 в песчаных и супесчаных почвах до 5 — в кислых суглинистых и глинистых, и до 10 — в глинистых и суглинистых разновидностях почв, близких к нейтральным, опять же с учетом фона или кларка [14]. Если придерживаться этих рекомендаций, то для черноземов ОДК будет составлять с учетом фона 15,6 мг/кг. Такое широкое поле для трактовки полученных результатов анализов, с нашей точки зрения, не способствует объективности оценки степени загрязнения почв этим элементом, что учитывая класс его опасности, недопустимо.

Анализ литературных данных показывает, что данные по содержанию мышьяка в почвах весьма противоречивы. Так, в почвах нефтепромыслов Калмыкии содержание мышьяка составляет всего 4,75 мг/кг [15], в то же время в почвах парковой зоны Ростова-на-Дону в 2,2 раза превышает ПДК [16]. В результате четырехлетнего мониторинга (2006—2009 гг.) состояния почвенного покрова Волгограда по этому параметру нами было установлено, что содержание мышьяка в светло-каштановых почвах санитарно-защитной зоны ОАО Химпром достигало 7,10 мг/кг, что с учетом фона практически находится на уровне ПДК. В то же время, в лугово-каштановой почве памятника

природы «Григорова балка» — 5,4 мг/кг, т. е. фактически не превышает фоновое значение [17].

В целом, содержание мышьяка в верхнем слое незагрязненной почвы обычно колеблется в интервале 0,2—16 мг/кг [4], что вполне созвучно с оценкой В. А. Ковды [18], считавшего накопление мышьяка в почвах в интервале 2—20 мг/кг наименее опасным. По данным Д. С. Орлова и др. [19], средняя концентрация этого элемента в почве изменяется в широком диапазоне 0,1—0,2 до 30—40 мг/кг.

Нормирование содержания мышьяка в настоящее время не учитывает формы его нахождения в почвах. Однако при решении вопроса о степени загрязнения почв мышьяком имеет значение и то, в какой форме мышьяк накапливается в данном объекте исследования. Ю. Н. Водяницкий [6, 20] считает, что токсичность мышьяка зависит от степени окисленности: трехвалентный в 2—3 раза токсичнее, чем пятивалентный, который менее подвижен, прочнее адсорбируется. Определение химических форм мышьяка в почвенных водах показало, что в аэробных почвах он содержится в основном в форме $As_3O_4^{3-}$ -анионов, в анаэробных — AsO_3^- [21]. Оксиды мышьяка водорастворимые, а галогенарсенаты, наоборот, гидрофобны [22]. Однако, естественно, эти нюансы не учитывают при оценке уровня загрязнения и его опасности.

Нидерландские ученые [23] предлагают ввести показатель «предельно допустимое превышение» («maximum permissible addition»), который рассчитывают на основе МДБК — («no observed effect concentration») максимально допустимой биологической концентрации, не оказывающей значимого влияния на рост и репродукцию тестовых организмов.

Объекты и методы

Нами проведено изучение содержания мышьяка в почвах различного генезиса. При отборе проб с поверхности использовали два способа — метод конверта (из слоя 0—20 см по 20 образцов) и с той же глубины из генетического горизонта А почвенных разрезов. Отбор проб проводили согласно ГОСТу 17.4.4.02-84. Содержание мышьяка (As) в почве определяли на вольтамперметр-анализаторе тяжелых металлов ТА-4 с предварительной подготовкой кипячением в концентрированных серной и азотной кислотах [24].

Изучали также содержание мышьяка в почвах на территории Ростова-на-Дону и в отвалах, временно складированных на берегу реки Темерник (при-

ток Дона, Ростов-на-Дону). В этих образцах валовое содержание мышьяка определяли на спектроскане «МАКС-GV».

Отвалы были образованы при чистке земснарядом р. Темерник, а сверху были перекрыты смесью горизонтов А и В чернозема. Общая высота отвала составляла 1,5—2 метра. Разрез, заложенный на отвале (рисунок 1), показал, что вся толща отложений представляет собой смешанный, рыхлый с поверхности, насыпной грунт, неоднородный по окраске — темно-серого цвета с бурыми пятнами, глыбисто-комковатой структуры, вероятнее всего, это смесь горизонтов А и В чернозема.



Рисунок 1 — Урбочернозем на отвалах

При трактовке полученных результатов был применен расчет коэффициентов опасности (K_o) и концентрации (K_k). K_o рассчитывается как отношение фактического содержания элемента к ПДК. K_k представляет собой частное от деления величины реального содержания элемента в почве к фоновому содержанию или к кларку в почве [14].

Результаты и обсуждение

Анализ результатов, приведенных в таблице 1, показал, что для некоторых типов почв просто отсутствуют рекомендации, что принимать за фоновое содержание мышьяка. Это относится к аллювиально-луговым почвам и желтоземам. Можно, в данном случае как паллиативное решение, ориентироваться только на гранулометрический состав почвы, и исходя из этого принять для аллювиальных почв фон равным 1,5 мг/кг, ориентируясь на дерново-подзо-

листые супесчаные почвы, а для желтоземов принять за основу фон дерново-подзолистых суглинистых почв (2,2 мг/кг).

Таблица 1 — Содержание мышьяка в поверхностном слое почв, мг/кг (в числителе — значения в пробах, отобранных с поверхности методом конверта с глубины 0—20 см, в знаменателе — в пробах, отобранных из шурфов из горизонта А)

№ п/п	Местонахождение	Почвы	As	
			Min	Max
1	Брянская область, Клинцы, нефтепровод	Дерново- подзолистые супесчаные	$\frac{1,6}{2,4}$	$\frac{13,2}{5,0}$
2	Липецкая область, Липецкий район, трубопровод	Аллювиально- луговые супесчаные	$\frac{1,5}{3,1}$	$\frac{8,3}{3,2}$
4	Оренбургская область, Первомайский р-н, бывший песчаный карьер	Черноземы южные легкосуглинистые	$\frac{8,8}{8,3}$	$\frac{14,5}{10,6}$
5	Волгоградская область, Жирновский р-н, нефтепровод	Темно-каштановые легкосуглинистые	$\frac{11,7}{13,8}$	$\frac{27,0}{28,0}$
6	Волгоградская область Михайловский р-н, нефтепровод	Каштановые легкосуглинистые	$\frac{3,3}{4,5}$	$\frac{7,3}{6,6}$
7	Волгоградская область, Николаевский р-н, нефтепровод	Каштановые солонцеватые легкосуглинистые	$\frac{2,5}{3,8}$	$\frac{3,8}{6,3}$
8	Волгоградская область, Быковский р-н, нефтепровод	Каштановые солонцеватые суглинистые	$\frac{3,0}{3,3}$	$\frac{5,9}{4,1}$
9	Волгоградская область, Светлоярский р-н, месторождение бишофита	Светло- каштановые Солонцеватые суглинистые	$\frac{4,8}{3,8}$	$\frac{6,3}{8,3}$

11	Ставропольский край, Буденновский р-н, нефтепровод	Каштановые Суглинистые	$\frac{7,3}{6,8}$	$\frac{9,6}{12,0}$
12	Краснодарский край Адлерский район, бывшие сады под строящуюся ТЭС	Желтоземы легкосуглинистые	$\frac{6,0}{7,1}$	$\frac{10,0}{9,3}$

Анализируя данные по другим типам почв, для которых есть придержки по фону, можно заметить, что значительное превышение ПДК приурочено к почвам районов нефтепроводов. Но загрязнение почв вокруг нефтепроводов отмечено далеко не всегда. Так в каштановых легкосуглинистых почвах Жирновского района Волгоградской области содержание мышьяка превышает ПДК, в отдельных случаях — в три раза. В других административных районах этой же области и в почвах такого же типа и разновидности, а главное, вида землепользования, обнаружено низкое содержание этого элемента — на уровне фона, а нередко — и ниже. В то же время в Ставропольском крае каштановая суглинистая почва пастбища загрязнена мышьяком. Таким образом, в каждом конкретном случае для ответа на вопрос об источнике загрязнения следует изучать историю участка.

Для почв Волгоградской области фоновое содержание мышьяка составляет 6,3 мг/кг [25], что превышает фоновые значения, установленные Роскомземом. Оценочные показатели его накопления приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Оценка накопления мышьяка в почвах Волгоградской области (слой 0—20 см)

Район области, тип почвы	As, мг/кг	K ₀ (кратность ПДК)	K _к (по кларку в почве)	K _к (по фону по области)
Жирновский, темно-каштановые	19,4	2,3	3,88	2,34
Михайловский, каштановые	5,3	нет превышения	1,01	0,64
Николаевский, каштановые	3,2	нет превышения	0,64	0,49
Быковский, каштановые	4,5	нет превышения	0,90	0,54
Светлоярский, светло-	5,6	нет	1,12	0,67

	каштановые		превышения		
--	------------	--	------------	--	--

Из полученных данных отчетливо прослеживается накопление мышьяка в темно-каштановых почвах Жирновского района. В остальных объектах его содержание изменяется в диапазоне 3,2—5,6 мг/кг, иными словами превышение региональной фоновой величины — (6,3) отсутствует.

Объективным методом оценки степени загрязнения почвы служит также расчет коэффициента концентрации (K_k) элемента в почве, который рассчитывают, как отношение его содержания в данном объекте к фоновому значению или кларку элемента в почве. Коэффициенты концентрации разнятся в зависимости от того, какой показатель берется за основу — кларк в почве или фоновое содержание. Диапазон колебаний K_k в почвах Волгоградской области по отношению к кларку составляет 0,64—3,88. Варьирование K_k по отношению к региональному фоновому значению изменяется в интервале от 0,49 до 2,34. Значения коэффициентов меньше единицы явно свидетельствуют об отсутствии накопления мышьяка в почвах.

Таким образом, оценка накопления мышьяка в почвах Волгоградской области по коэффициенту опасности (кратность ПДК, при условии расчета ПДК с учетом фона) и по кларку концентрации дают сходные результаты. Однако существующие рекомендации по оценке степени загрязнения не дают градаций по этому показателю (K_k), что сильно снижает его ценность.

Обследование на содержание мышьяка почвенного покрова обширной залежи в западном микрорайоне Ростова-на-Дону, примыкающей к довольно оживленной автотрассе, показало, что почва — чернозем обыкновенный карбонатный. Концентрация мышьяка в смешанных образцах, отобранных с глубины 0—20 см, составила 7,40—10,49 мг/кг. Среднее из 10 проб значение — 8,59 мг/кг. Следовательно, превышение ПДК с учетом фона, за который приняли рекомендуемое содержание мышьяка в черноземах [12], в почве данной залежи составило 0,99 мг/кг.

Результаты определения содержания мышьяка в отвалах на берегу Темерника приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Содержание мышьяка в образцах грунта из отвалов на берегу р. Темерник

Разрез, №	Глубина отбора, см	As, мг/кг	K_o (кратность ПДК, с учетом среднего содержания в черно-	K_o (кратность ПДК с учетом фона)	K_k (по кларку в почве)	K_k (по фону для Ростова-
			землях)			

			земах)			на- Дону)
16	0—20	20, 6	2,7	1,9	3,4	2,4
	20—40	15, 6	2,1	1,5	2,6	1,8
	40-60	15, 6	2,0	1,5	2,6	1,8
	60—80	15, 3	2,0	1,4	2,6	1,8
17	0—40	14, 2	1,9	1,3	2,4	1,7
	40—65	11, 9	1,6	1,1	2,0	1,4
18	0—20	12, 2	1,6	1,1	2,0	1,4
	20—40	11, 9	1,6	1,1	2,0	1,4
	40—50	14, 6	1,9	1,4	2,4	1,7
	50—70	14, 8	1,9	1,4	2,4	1,7
19	0—20	14, 6	1,9	1,4	2,4	1,7
	20—50	22, 0	2,9	2,1	3,7	2,6
	50—70	22, 5	3,0	2,1	3,8	2,6

Однако при попытке оценить степень загрязнения начинаются сложности, которые вряд ли предвидели разработчики методических указаний [26]. Так, критерии оценки степени загрязнения почв неорганическими веществами для соединений первого класса опасности предписывают считать степень загрязнения слабой, если наблюдается содержание вещества в почве от 2-х фоновых значений до ПДК. Фоновое значение для мышьяка в черноземах, как уже указывалось, составляет 5,6 [12]. Следовательно, два фоновых значения бу-

дут равны 11,2, а ПДК (с учетом фона) — 7,6 мг/кг. Вероятно, подразумевается, что два фоновых значения ниже ПДК, для мышьяка такую картину получить невозможно.

В нашем случае разночтений в оценке нет, так как содержание мышьяка превышает ПДК, и это предписывает оценивать степень загрязнения, как очень сильную. Но, вероятно, для мышьяка было бы более корректным считать слабое загрязнение при значениях от фона до ПДК.

Данные свидетельствуют о наличии сильного загрязнения на уровне 1—3 ПДК по мышьяку, если за фон брать средние значения для черноземов. В разрезах №16 и №19 наблюдается и превышение транслокационного индекса опасности (15 мг/кг), что свидетельствует о высоко опасном уровне загрязнения. Если за фон принять результаты определения содержания мышьяка в черноземе залежи, находившейся в пределах пешей доступности от отвалов, то абсолютные величины коэффициентов обогащения уменьшаются, но общий вывод остается таким же: наличие очень сильного загрязнения отвалов мышьяком. С глубиной степень загрязнения преимущественно возрастает, что может свидетельствовать о причине накопления мышьяка — его повышенной концентрации в донных отложениях, на которых были складированы отвалы.

Расчет коэффициентов концентрации с применением разных эталонов сравнения также показал накопление мышьяка в отвалах.

Исходя из аналогичности данных, полученных при расчете K_o и K_k , считаем, что в отношении мышьяка можно было бы в качестве оценки принять такие градации: величина K_k меньше единицы свидетельствует об отсутствии загрязнения, от 1 до 2 — слабая степень загрязнения, больше 2-х — сильное загрязнение.

Выводы

1. Накопление мышьяка помимо внешних причин (наличие источников загрязнения) может быть вызвано его химическими свойствами, возможностью изменять аллотропную форму (приспосабливаться) при колебаниях окислительно-восстановительных условий.
2. Для оценки накопления мышьяка в почвах принимать за слабую степень загрязнения его содержание от двух фоновых значений до ПДК некорректно. Предлагаем оценивать как слабое загрязнение содержание мышьяка в почвах при его значениях от фона до ПДК, которое рассчитывают как превышение фоновых величин на 2 мг/кг.

3. Информативной оценкой накопления мышьяка в почве является соотношение его концентраций к региональному фоновому значению, а при отсутствии таковой — к кларку в почве (Кк). Однако для этого показателя нет оценочной шкалы, что снижает его ценность как инструмента оценки степени загрязнения. Предлагаются следующие оценочные градации: величина Кк меньше единицы свидетельствует об отсутствии загрязнения, от 1 до 2 — слабая степень загрязнения, больше 2-х — сильное загрязнение.

Список использованных источников

1. ГОСТ 17.4.1.02.-83 Охрана природы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. — М.: 1983. — 12 с.
2. Ахметов, Н. С. Неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — М.: Высшая школа, 1969. — 610 с.
3. [Келина, Н. Ю.](#) Общая и неорганическая химия в таблицах и схемах. Учебное пособие / Н. Ю. [Келина](#), Н. В. [Безручко](#). — Ростов-на-Дону: Феникс, 2008. — 422 с.
4. Kabata-Pendias, A. Biogeochemia pierwiastków śladowych / A. Kabata-Pendias, H. Pendias. — PWN. Warszawa, 1999. — 398 ss.
5. Alloway, B. J. Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska / B. J. Alloway, D. C. Ayres. — PWN Warszawa, 1999. — 423 s.
6. Водяницкий, Ю. Н. Хром и мышьяк в загрязненных почвах. Обзор литературы / Ю. Н. Водяницкий // Почвоведение, 2009. № 5. — С. 551—559.
7. Пинский, Д. Л. Ионнообменные процессы в почвах / Д. Л. Пинский. — Пушино, 1997. — 166 с.
8. Xu H. Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment / H. Xu, B. Allard, A. Grimval // Water, Air, Soil Pollution, 1991, 57/58. — p. 269 — 278.
9. Антикаев, Р. С. Почва как барьер на пути миграции соединений мышьяка / Р. С. Антикаев. — Тез. Докл. V111 Межд. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2001», 10—13 апреля 2001 г. М.: МГУ. — С.12.
10. Ильин, В. Б. Тяжелые металлы в городских почвах / В. Б. Ильин // Сибирский экологический журнал, 2002, т. 9, № 3. — С. 285—292.
11. Виноградов, Б. В. Биотические критерии выделения зон экологического бедствия России / Б. В. Виноградов // Изв. РАН. Серия географическая, 1993, № 5. — С. 13—27.
12. Письмо Минприроды РФ №04-25, Роскомзема №61-5678 от 27.12.93 «О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель

- химическими веществами» [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.referent.ru/1/6352>.
13. Гигиенический норматив ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве». [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.infosait.ru/norma_doc/46/46714/index.htm.
14. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 18 мая 2009 г. N 32 «Об утверждении гигиенических нормативов ГН 2.1.7.2511-09». [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.referent.ru/1/137699>.
15. Даваева, Ц. Д. Экологическая оценка почвогрунтов нефтепромыслов Калмыкии / Ц. Д. Даваева, Л. Х. Сангаджиева, О. С. Сангаджиева, Д. А. Шамадыкова // Биосферные функции почв. Матер. Всерос. научн. конф., посвященной 40-летию юбилею Ин-та физико-хим. и биол. Проблем почвоведения РАН. — Пушино, 2010. — С.94—96.
16. Капралова, О. А., Колесников С. И. Влияние загрязнения тяжелыми металлами на эколого-биологические свойства почв г. Ростова-на-Дону / О. А. Капралова, С. И. Колесников // Научная мысль Кавказа, 2012, № 1. — С. 69—72.
17. Спиридонова, И. В. Динамика изменения содержания валовых форм тяжелых металлов в почвах Волгограда / И. В. Спиридонова, А. А. Околелова, Н. Г. Кокорина, А. С. Иванова // Плодородие, 2010, № 4. — С. 42—43.
18. Ковда, В. А. Биогеохимия почвенного покрова / В. А. Ковда. — М.: Наука, 1985. — 263 с.
19. Орлов, Д. С. Химия почв / Д. С. Орлов, Л. Н. Садовникова, Н. И. Суханова. — М.: Высшая школа, 2005. — 558 с.
20. Водяницкий, Ю. Н. Нормативы содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах / Ю. Н. Водяницкий // Почвоведение, 2012, № 3. — С. 368—375.
21. Гамаюнова, В. С. Мышьяк в экологии и биологии / В. С. Гамаюнова. — М.: Наука, 1993. — 208 с.
22. Хомченко, И. Г. Общая химия / И. Г. Хомченко. — М.: РИА «Новая волна», 2008. — 464 с.
23. Crommentuijn, T. Maximum Permissible Concentration and Negligible Concentration for metals, taking background concentrations into account / T. Crommentuijn, M. D. Polder, E. J. Van de Plassche // RIVM Report 601501001. — Bilthoven. Netherlands, 1997. — 280 p.
24. Куницына, И. А. Эффективность инженерно-экологических изысканий на объектах нефтегазодобывающей отрасли / И. А. Куницына,

- А. А. Околелова // Известия ВГТУ, Сер. Реология, 2010, Вып. 4. — С. 30—33.
25. Доклад об охране окружающей среды Волгоградской области. Волгоград. 2011. — 304 с.
26. Методические указания МУ 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест» (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 7 февраля 1999 г.) [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.mhts.ru/BIBLIO/SNIPS/mu/2.1.7.730-99.htm>.