

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. ЛОМОНОСОВА

Я.М. Аммосова, Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова

ОХРАНА ПОЧВ ОТ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Издательство Московского университета

1989

ББК 40.3
А 61
УДК 631.4

Рецензент:
доктор биологических наук Л.А.Гришина

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Московского университета

Аммосова Я.М., Орлов Д.С., Садовникова Л.К.

А 61 Охрана почв от химических загрязнений. - М.: Изд-во
МГУ, 1989. - 96 с.
ISBN 5-211-01201-1.

Значительное внимание в пособии уделено проблемам химического загрязнения биосферы в целом, рассмотрены приоритетные источники загрязнения различными поллютантами, дана характеристика химических загрязняющих веществ с учетом ведущей роли почвенного покрова в экосистеме. Рассмотрены принципы пробоотбора объектов природной среды, приведены приемы и методы анализа различных видов химических загрязняющих веществ. Практическую ценность представляет раздел, посвященный охраняемым мероприятиям земельных территорий, подвергнутых влиянию загрязняющих веществ, а также приемам рекультивации земель.

Для студентов и аспирантов, специализирующихся по природоохранной тематике.

077(02) - 89 - заказное

ББК 40.3

ISBN 5-211-01201-9

© Издательство Московского
университета, 1989

В результате бурного развития промышленности в XIX и особенно в XX веке быстро усиливается взаимное влияние промышленных регионов независимо от государственных границ и антропогенное воздействие на природу приобретает глобальный характер. С аэрозолями переносятся пылевые выбросы, пестициды, тяжелые металлы, радионуклиды. Соединения серы, оксиды азота из Рура и Бельгии выпадают вместе с дождями и снегом за сотни километров – в Скандинавии и Восточной Европе. Даже в удаленных районах – Гренландии, Антарктиде – происходит химическое загрязнение среды. Химические реагенты достигают озонового экрана планеты.

В связи с этим в последние годы все большее развитие получает международное сотрудничество в области охраны природы. В 1974 г. Совет Экономической Взаимопомощи принял развернутую программу сотрудничества стран-членов СЭВ и Югославии, предусматривающую совместные научно-исследовательские работы по многим направлениям охраны окружающей среды, в том числе защита биосферозов, атмосферы, водных ресурсов, вопросы утилизации бытовых и промышленных отходов, социально-экономические, организационно-правовые и образовательные проблемы в области охраны природы.

В реализации программы ООН по окружающей среде и в деятельности специальных учреждений ООН, занятых проблемами сохранения, восстановления и улучшения природных условий, необходимых для жизни людей, активно участвует наша страна. На Стокгольмской конференции (1972 г.) выработана программа, включающая рекомендации по организации глобальной системы мониторинга окружающей среды (ГСМОС). Существует ряд других программ международного сотрудничества, например, программы Всемирной организации здравоохранения, Всемирной метеорологической организации (ВМО), Международного союза охраны природы и др. В соответствии с ними осуществляются исследования качества воздуха и воды в городах и промышленных центрах с помощью международной сети наблюдательных станций. В рамках ВМО действует программа фоновых наблюдений за глобальными изменениями в атмосфере. В рамках ЮНЕСКО по программе "Человек и биосфера" предусмотрено изучение долгосрочных изменений в окружающей среде. Таким образом, в рамках различных международных организаций осуществляется работа по наблюдению и оцен-

ке изменений, происходящих в биосфере, в том числе и под воздействием антропогенной деятельности. Большой вклад в развитие и координацию работ по мониторингу и охране природы внесен Научным комитетом по проблемам окружающей среды (СКОПЕ) Международного совета научных союзов.

В большинстве стран мира в настоящее время существует законодательство по охране атмосферного воздуха и внешней среды, за исключением некоторых слаборазвитых стран с аграрным хозяйством, где пока загрязнение воздуха и воды не является серьезной национальной проблемой. В СССР вопросам защиты окружающей среды от воздействия вредных веществ уделяется большое внимание. Охрана природы в нашей стране стала государственной политикой, что закреплено в Конституции СССР. Мероприятия по охране природы нашли отражение в решениях последних съездов партии, в ряде законов, принятых Верховным Советом СССР, в постановлениях ЦК КПСС и Совета Министров СССР.

В 1972 г. в системе Гидрометслужбы СССР была создана Общегосударственная служба наблюдений и контроля за состоянием и уровнем загрязнения природной среды (ОГНСК СССР), представляющая национальный мониторинг загрязнения природных сред. Одной из составных частей служб является система наблюдения и контроля за загрязнением почв и растений, или почвенно-химический мониторинг.

При составлении учебного пособия систематизированы и обобщены работы отечественных и зарубежных ученых, а также собственные исследования авторов, посвященные вопросам химического загрязнения, экологии и охраны окружающей среды.

Принятые сокращения.

БП - бензпирен; ГК - гуминовые кислоты; ГХГ - гексахлорциклогексан; ПАУ - полициклические ароматические углеводороды; ПДК - предельно допустимые количества (концентрации); ТМ - тяжелые металлы; ФК - фульвокислоты; ХЗВ - химические загрязняющие вещества; ЭГЛ - элементарный геохимический ландшафт.

Загрязнение почв происходит различными путями: в форме атмосферных выпадений, поступлении с почвенно-грунтовыми водами, вследствие химизации сельского и лесного хозяйства, за счет коммунальных отходов, отходов, свалок, строительного мусора, разливов нефти и т.д.

Поэтому выявлению антропогенного воздействия на почвы требует комплекса мероприятий, и в первую очередь, инвентаризации антропогенных факторов, прямо или косвенно воздействующих на природную среду. Второй этап — оценка суммарной мощности воздействия антропогенных факторов на природно-климатические условия региона. Затем необходима оценка количественной неоднородности антропогенной нагрузки в границах данной территории. При инвентаризации вредных выбросов определяются источник и место выброса, состав и количество загрязняющих веществ в отходящих газах или сточных водах, а также максимальная расчетная концентрация вредных веществ в приземном слое после рассеивания. Под антропогенной нагрузкой понимается уровень влияния комплекса источников и факторов воздействия всех видов хозяйственной деятельности на окружающую среду. Выработаны специальные критерии оценки антропогенной нагрузки на природную среду региона, которые можно подразделить на две группы: потенциальные (или потенциальная возможность отрицательного воздействия на природную среду) и фактические (факторы, вызывающие непосредственное загрязнение природной среды), включающие выбросы вредных веществ в атмосферу, сброс сточных вод, нарушение земель промышленными разработками, деградация сельскохозяйственных земель.

В результате антропогенной деятельности в окружающую среду поступает значительное количество загрязняющих веществ. Загрязняющие вещества подразделяются по агрегатному состоянию на твердые, жидкие и газообразные (парообразные). Твердые вещества в зависимости от размера частиц составляют следующий убывающий ряд: макрочастицы > сажа (агломераты углеродных частиц) > пыль > > летучая зола > дым. Твердые загрязняющие вещества, за исключением макрочастиц, рассеяны в сплошном потоке газовой или жидкой среды.

По характеру воздействия на живые организмы различают за-

грязняющие вещества общетоксического действия мутагенные (результатом действия которых могут быть нарушения в системе воспроизводства потомства) и канцерогенные, обуславливающие развитие злокачественных новообразований.

В практике природоохранной деятельности загрязняющие вещества разделяют с учетом их химических свойств на видовые группы: неорганические, органические; используют и более детальное деление на оксиды, кислоты, щелочи. В качестве видовых характеристик используют также физические свойства: цвет, запах, содержание и природа твердых частиц, скорость осаждения, температура, плотность, характеристики потоков (расположение, направление и скорость), скорость диффузии.

Нередко рассматривают группы веществ в зависимости от отраслей, их выделяющих: загрязняющие вещества химической, нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, черной и цветной металлургии, автотранспорта, теплоэнергетики. Такое деление является нестрогим, так как в разные группы может входить одно и то же вещество. Например, диоксид серы SO_2 поступает в окружающую среду с выбросами предприятий цветной металлургии, заводов химической промышленности, теплоэлектростанций. Но такая классификация удобна при разработке природоохранных мероприятий. Для каждого конкретного предприятия можно составить список загрязнителей, поступающих в окружающую среду (табл. I).

В зависимости от размеров выбросы загрязняющих веществ делят на массовые и немассовые. Массовые выбросы учитывают в первую очередь, так как они резко ухудшают санитарно-гигиеническое состояние природной среды. При аварийных ситуациях выбросы, обычно относящиеся к немассовым, могут стать массовыми. Различные возможности контроля выбросов обусловили их деление на две группы: организованные и неорганизованные. Организованные (или согласованные) выбросы вредных веществ в атмосферу, водоемы, почву — это такие выбросы, которые осуществляются с использованием специальных устройств: труб, компрессоров, очистных сооружений, заводских факелов, печей сжигания шламов, шламовых площадок, шламонакопителей. Организованные выбросы обычно содержат значительные количества токсических веществ, которые можно контролировать, устанавливая предельно допустимые согласованные выбросы (ПДСВ) для данной территории.

Т а б л и ц а I

Состав загрязняющих веществ, поступающих в окружающую среду из различных источников

Источник	Вещество
Химические заводы	Аммиак, сернистый газ, сероводород, фосфорный ангидрид, фтористые соединения, оксиды азота, хлор, пары кислот, предельные и непредельные углеводороды, разнообразные продукты сгорания отходов
Автотранспорт	Оксид и диоксид углерода, оксиды азота, углеводороды, альдегиды, сажа, бензпирен, тяжелые металлы
Предприятия цветной металлургии	Тяжелые металлы, мышьяк, фтор, сурьма, остатки флотоагентов (цианиды, ксантогенаты, нефтепродукты), сульфаты, хлориды, оксиды серы, азота
Нефтеперерабатывающие предприятия; разрывы нефтепроводов, аварии скважин	Оксид углерода, диоксид серы, сероводород, оксиды азота, углеводороды, фенол, аммиак, минеральные соли

Общий перечень наиболее важных веществ загрязняющих окружающую среду согласован странами системы ООН, участвующим в мероприятиях по улучшению по охране окружающей среды (Scope, Toronto, 1973):

- | | |
|--|--|
| 1) сернистый газ; | 10) хлорированные органические соединения; |
| 2) взвешенные частицы; | 11) нефть; |
| 3) оксид углерода; | 12) микотоксины; |
| 4) диоксид углерода; | 13) нитраты, нитриты, нитрозамин; |
| 5) оксиды азота; | 14) аммиак; |
| 6) фотоокислители и реакционно-способные углеводороды; | 15) отдельные микробные загрязнители; |
| 7) ртуть; | 16) радиоактивные загрязнения. |
| 8) свинец; | |
| 9) кадмий; | |

Неорганизованные выбросы технически невозможно вывести в нейтрализующую среду. К ним относятся утечки через неплотности в аппаратах, арматуре, магистральных; испарение с поверхности сточной жидкости в системах канализации и сооружениях очистки сточных вод; испарение продуктов из резервуаров и хранилищ, разливы и залповые выбросы продуктов при авариях и пожарах. Появление неорганизованных выбросов связано с причинами производственного характера. В этом случае контроль загрязнения проводят определением содержания поллютантов в различных объектах окружающей среды.

В настоящее время приоритетные источники химического загрязнения биосферы можно подразделить на естественные и антропогенные. Естественные источники обусловлены существованием различных месторождений (рудных, газовых, нефтеносных) и природных аномалий. Антропогенные источники подразделяются на промышленные (или техногенные), транспортные и сельскохозяйственные (табл.2).

Техногенное загрязнение

Промышленное

В атмосфере скапливается все больше токсичных газов, источником которых служат транспорт и промышленные предприятия. Из них самыми важными являются диоксид и оксид углерода, различные соединения серы, хлора и азота. Согласно статистическим данным, 60% загрязнения атмосферы приходится на автомобили; важной причиной является также сжигание угля и нефти. В атмосфере постепенно возрастает содержание диоксида углерода.

Одна крупная теплостанция ежедневно выбрасывает в атмосферу до 500 т сернистых веществ и пыли, 10% которых обнаруживается на расстоянии до 5 км. Вещества, загрязняющие атмосферу в Техасе, были обнаружены в Цинциннати (штат Огайо), на расстоянии более 1600 км. В воздухе появляется тетраэтилсвинец, добавляемый к бензину в качестве антидетонатора. Каждая автомашина выделяет в год около 1 кг свинца. Содержание свинца в организме выше у тех людей, которые живут поблизости от дорог с интенсивным движением. В Голландии установлена связь между частотой заболеваний раком легкого и численностью населения города.

Источники загрязнения атмосферы
(по Беус и др., 1976)

Природные	Антропогенные
Вулканы, фумаролы, сольфатары (газы, вулканическая пыль, пары ртути)	Сжигание твердого и жидкого топлива (CO_2 , SO_2 , углеводороды, пары ртути, свинец, кадмий)
Естественные выходы нефти и природного газа (углеводороды)	Металлургическая переработка руд черных, цветных и редких металлов (SO_2 , пары ртути, различные металлы с пылью)
Месторождения ртути (пары ртути)	Предприятия химической промышленности (различные летучие вещества)
Месторождения сульфидов (сернистый газ)	Атомная промышленность (радиоактивные вещества, другие поллютанты)
Хлориды и сульфаты, выдуваемые ветром с поверхности морей и океанов	Ядерные взрывы (радиоактивные изотопы)
Месторождения радиоактивных руд (радон)	Предприятия цементной промышленности (пыль)
Подземные угольные пожары (CO_2 , CO, SO_2 , углеводороды)	Взрывы при строительных работах, на открытых рудниках (пыль)
Естественно возникающие лесные и степные пожары	Лесные и степные пожары, вызванные человеком
Ароматические и другие летучие вещества, выделяемые растениями	Потери природного газа при добыче нефти и газа (углеводороды)

Уровни приоритетных загрязнений для разных стран,
млн.т

Природа загрязнения	США	Франция	Велико- британия	ФРГ
Копоть и сельскохозяй- ственные отбросы	1300	560	340	470
Отходы горнодобывающей промышленности	1000	240	350	380
Бытовые отходы и сточ- ные промышленные воды	400	80	120	130
Обломки автомашин	17	3	4	6
Вещества, загрязняющие атмосферу	150	37	44	55

В городах с населением в 500 тыс. человек заболеваемость раком в два раза выше средней. Общие уровни загрязнений приведены в табл.3.

Загрязнение пресных вод во многих странах приобрело огромные размеры, причем немалое участие в этом принимают сточные воды (табл.3). Их стало слишком много, и естественные процессы не справляются с их очисткой. Сточные воды часто содержат мощные средства, не подвергающиеся биологическому разложению. Они образуют скопления белой пены, иногда достигающие толщины свыше 1 м. В загрязнении воды важное место принадлежит также промышленным отходам. В США 20 млн.т отходов в виде различных химических веществ ежегодно сбрасываются в озеро Верхнее, а озеро Эри превращено в отстойник сточных вод. Загрязняющие вещества достигают нередко уровня почвенно-грунтовых вод, тогда как артезианские воды подвергаются иногда прямому загрязнению; например, углубление русла Сены нарушило целостность водонепроницаемого слоя глины, и загрязненные воды реки достигли нижележащего горизонта артезианских вод, откуда брали питьевую воду. Органические вещества, выбрасываемые бумажными, молочными, сахарными и лесопильными предприятиями, окисляются бактериями. В результате содержание кислорода в таких водах падает настолько, что становится невозможной жизнь.

Промышленное загрязнение почв идет в основном через атмосферу путем осаждения паров, аэрозолей, пыли или растворенных соединений токсикантов с дождем и снегом. Основная доля токсикантов попадает в воздух из дымовых труб заводов и вентиляционных каналов, большая часть их осаждается вблизи (1–2 км) предприятий, некоторая часть тяжелых металлов передвигается далее и выпадает в пределах 3–4 и до 8 км. Значительно меньше газопылевых выбросов поглощается почвой в зоне 10–50 км. Протяженность зоны интенсивного загрязнения и направления движения потока загрязняющих веществ зависят от скорости и частоты ветров данного района (розы ветров), высоты труб, дисперсности частиц и плотности вещества, рельефа территории, растительного покрова. Значительное количество тонкодисперсных аэрозолей и газов остается в атмосфере и переносится на большие расстояния, поступая в глобальный круговорот на планете.

Пыль с высоким содержанием поллютантов с территории завода, трассы, по которой перевозят руду или концентрат, с отвалов из отходов производства и т.п., легко, особенно в сухое время года, переносится ветром на прилегающие территории и захватывается воздушными потоками, уносящими пыль на несколько километров. Ливневые потоки размывают и уносят грунт, покрывающий территорию завода и содержащий значительные количества токсических соединений.

На плавильных заводах, расположенных, как правило, вблизи рек или водоемов, складирование шлаков ведется на террасах или высокой пойме, на берегах водоема, заливаемых периодически во время половодья, что ведет к переносу шлака и загрязнению почв поймы. Атмосферные осадки, промывая шлаки, обогащаются загрязнителями. Промышленные сточные воды непосредственно, либо даже пройдя отстойники и очистные сооружения, могут загрязнять реки, замкнутые бассейны, в которые направлен сток. Использование воды из таких источников для полива сельскохозяйственных культур, приводит к загрязнению почв токсикантами.

Помимо плавильных и обрабатывающих заводов источниками загрязнения являются обогатительные фабрики. В ряде случаев загрязнение города, поселка, пригородного комплекса идет за счет сброса отвалов пустой породы, занимающих большие территории. Обоганительные фабрики, как правило, расположены в местах добычи руды, в горных районах и нуждаются в значительных объемах воды

для флотации. После флотации растворы сбрасывают в бассейн-отстойник. При флотации применяются специальные реагенты (пенообразователи, активаторы и т.п.), которые сами могут являться органическими и неорганическими загрязнителями (например, цианистый натрий, медный купорос и др.). Часть флотационных реагентов окисляют, нейтрализуют и осаждают, другие в неизменном виде попадают в бассейны-отстойники. В реки также стекают сильноокисленные рудничные воды, как правило, без очистки, с высокой концентрацией токсикантов.

В долины горных рек, в депрессии с постоянным или временным стоком сваливают "хвосты" обогатительных фабрик (шламы), пустую породу с повышенным содержанием сульфидов и других соединений ТМ. Этот материал постепенно размывается и уносится потоками, особенно в период таяния снежного покрова, при разливе рек, во время ливней. Воду горных рек используют для ирригации в значительных объемах (до 2-8 тыс. м³ на 1 га за один вегетационный период), и если эта вода прошла через отвалы обогатительных фабрик, то она может принести с собой значительные количества токсикантов. При фильтрации и испарении воды вся масса токсикантов, поступившая с поливной водой, поглощается пахотным слоем почвы мощностью 20-30 см. В результате из года в год будет расти содержание ТМ в корнеобитаемом слое сельскохозяйственных угодий. Подобная ситуация типична для многих районов разработки месторождений цветных металлов и водные потоки могут служить источником загрязнения почв на больших площадях. Сходное воздействие на почвы оказывают черная металлургия, коксохимические комбинаты, теплоэлектростанции.

Радиоактивное загрязнение

Источниками радиоактивного заражения могут быть осадки, выпадающие при ядерных взрывах, и отходы атомной промышленности. Наибольшая доля в радиоактивных выпадениях приходится на стронций-90, йод-131 и цезий-137, которые обнаруживаются в тканях человека. Йод скапливается в щитовидной железе, а стронций в костях, поскольку по своим химическим свойствам он близок к кальцию. Вред, связанный с накоплением в организме радиоактивных элементов, может быть индивидуальным (например, развитие рака) или генетическим; во втором случае возрастает частота мутаций и появ-

ляется потомство с врожденными уродствами. Опасность возрастает еще и потому, что радиоактивные элементы, подобно пестицидам, постепенно концентрируются в трофических цепях.

Радиоактивные промышленные отходы – существенный источник загрязнения. Сбрасывание их в море даже в герметических контейнерах опасно, так как в результате коррозии стенок контейнеров отходы могут попасть в морскую воду до того, как их радиоактивность снизится в достаточной мере.

Действие радиации зависит от характера излучения и уровня радиоактивности. Общую радиоактивность в системе СИ выражают в беккерелях (Бк): 1 Бк соответствует одному акту распада за 1 с. Ранее использовалась внесистемная единица – кюри. 1 Ки равен активности препарата, в котором происходит $3,700 \cdot 10^{10}$ актов распада в секунду. Из этого следует, что $1 \text{ Бк} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Ки}$. Многие опубликованные данные приведены в кюри и поэтому этой единицей продолжают пользоваться.

Дозу излучения, действующую на организм, находят путем измерения количества энергии, поглощенной тканями организма. В качестве единиц используют: рентген (р) – соответствует поглощенной дозе радиации, равной $2,58 \cdot 10^{-4} \text{ к/кг}$; рад (по-английски поглощенная доза радиации) – это доза радиации, равная 10^{-2} Дж/кг ; бэр (по-английски биологический эквивалент рентгена) – это доза радиации, равная по производимому ею воздействию на человека одному рентгену γ -лучей.

Максимальные дозы, не причиняющие вреда организму человека в случае их многократного действия, равны 0,3 рад в неделю, а при одновременном действии – 25 рад.

Радиочувствительность живых организмов весьма различна. Смертельная доза для бактерий составляет около 10^6 рад; для насекомых – 10^5 ; для млекопитающих – 10^3 рад.

Радионуклиды существенно различаются по периоду полураспада, или по времени, необходимом для распада 50% присутствующих атомов. У некоторых элементов период полураспада очень короток, и в биологическом отношении они не имеют большого значения. Важное значение имеют элементы с большим периодом полураспада, которые могут накапливаться в составе тела животных организмов или образуя радиоактивные осадки и загрязняющие биосферу (табл.4).

Характеристики радиоактивных элементов

Элементы	Период полураспада	Характер излучения
Углерод-14	5568 лет	β
Калий-42	12,4 ч	β, γ
Кобальт-60	5,27 лет	β, γ
Цинк-65	245 сут	β, γ
Стронций-90	28 лет	β
Йод-131	8 сут	β, γ
Цезий-137	27 лет	β, γ
Плутоний-239	$2,4 \times 10^4$ лет	α

Загрязнение тяжелыми металлами и неметаллами

Ежегодно на каждого человека в мире в среднем приходится до 5 т органических и минеральных отходов и отходов, что составляет для планеты величину порядка 20×10^9 т/год. В их составе много инертных и безвредных соединений, но немало и токсичных, опасных, вызывающих болезни и мутации. В окружающую среду поступают отбросы, отходы и побочные продукты, сбросные воды, шлаки, зола, аэрозоли, газы. Наиболее токсичными считаются свинец, ртуть, кадмий, цинк, а также сопутствующие им сероводород, сероуглерод, сернистый ангидрид, фтористоводородная кислота, хлор, силикатная пыль, сажа, оксид углерода, фенолы. Эти вещества генерируются и концентрируются в промышленных центрах и городах, а затем переносятся на расстояния в десятки и сотни километров.

Различные газы, аэрозоли, химикаты, применяемые в сельском, лесном, водном, морском хозяйствах, отходы транспорта имеют тенденцию распространяться на всю сушу и океан. За счет антропогенной деятельности в окружающую среду, т.е. в конечном счете в почвы, воды и пищу поступает огромное количество различных химических элементов и их соединений в количествах десятков, сотен тысяч и даже миллионов тонн ежегодно. От половины до двух третей этих поступлений остается в шлаках, золе, образуя локальные аномалии в химическом составе почв и вод. Лес задерживает довольно много загрязняющих веществ. Наиболее тонкие частицы уносятся на тыся-

чи километров, выпадая с пылью, дождями, снегом на растения и почвы.

Только в США летучей тонкой золи в атмосферу поступает 38-40 млн. т ежегодно; реакция золи и аэрозолей весьма разнообразна, и pH колеблется от 2,8-3 до 9-12. В зависимости от типов почв и их водного режима шлаки, зола, летучие компоненты могут вызывать подкисление или подщелачивание почв. Они могут стать источниками дополнительного питания растений на бедных почвах, средствами нейтрализации крайних уровней реакции, или причиной токсикозов и болезней.

Особо токсичными являются свинец, кадмий, ртуть, мышьяк, хром. Поэтому необходимы регулярные режимные наблюдения за источниками поступлений этих элементов, уровнем содержания их в почвах, продуктах питания, питьевых водах; важное значение приобретает сопоставление почвенно-геохимических карт этих элементов с данными о здоровье, болезнях и смертности населения.

Предприятия, строения, городское хозяйство, отходы быта и нечистоты населенных пунктов и промышленных районов не только отчуждают почвенный покров. Они на десятки, сотни и тысячи километров нарушают нормальную биогеохимию и биологию почвенно-экологических систем. Только экскременты человека в Токио составляют около 1 млн. т/год, а водооборот достигает 2 млрд. м³/год. Это всего лишь на один порядок ниже глобальных геохимических факторов (речной геохимический сток). Районы Токио и обширные прилегающие пространства загрязнены огромным числом разнообразных соединений, многие из которых являются вредными. В известной степени каждый город или индустриальный центр, если не приняты соответствующие меры, являются причиной возникновения крупных биогеохимических аномалий, опасных для человека.

Общеизвестно накопление свинца и цинка в зонах напряженного транспорта, вдоль автострад и в индустриальных центрах. Почвы сельской местности содержат свинца в 10-20 раз меньше, чем почвы городских районов. Содержание свинца и цинка в почвах и растительности (особенно в моховом покрове) вдоль дорог на расстоянии 15-20 м резко повышено по сравнению с фоновым содержанием. Это отрицательно сказывается на качестве сельскохозяйственной продукции, полученной вблизи дорог.

Источником тяжелых металлов являются главным образом промышленные выбросы. При этом лесные экосистемы страдают значи-

тельно больше, чем почвы сельскохозяйственных угодий и сельскохозяйственные культуры, так как почвы перепахиваются, удобряются, а культуры выращивают, как правило, однолетние. В последнее время, правда, некоторые исследователи загрязнения окружающей среды не считают тяжелые металлы причиной гибели лесов, выдвигая на первое место по токсичности опасные оксиды, синтетические углеводороды и пестициды. Однако существует достаточно фактического материала о токсичном влиянии тяжелых металлов на растительный покров.

В Польше вблизи заводов по переработке меди в основных лесах возросло содержание меди и свинца в растениях и почве, при этом количество органического вещества в подстилке уменьшилось, а содержание меди и свинца возросло. Некоторые авторы предлагают использовать в качестве индикатора на загрязнение окружающей среды содержание тяжелых металлов в подстилке. Аналогичный вывод сделан в работе по Приокско-террасному заповеднику — предложено использовать содержание ТМ в подстилке в качестве показателя состояния биоценоза в целом.

Исследования в Чехословакии в окрестностях железорудных шахт показали, что содержание тяжелых металлов в листьях и ветках дуба и бука, а также в почвах увеличивается по мере приближения к источнику. Выбросы оксидов и тяжелых металлов влияли на обилие и видовой состав высших растений, эпифитных лишайников. Повышенное содержание свинца и кадмия обнаруживается в растениях парков и вблизи городов (до 10 км), превышающее фоновое в 1,5–2 раза.

В зонах размещения медеплавильных и перерабатывающих заводов, выбрасывающих в атмосферу тяжелые металлы, отмечена гибель сосны. Содержание этих металлов как в живой хвое, так и в опавшей повышено. Тяжелые металлы, особенно кадмий, оказывают ингибирующее влияние на прорастание пыльцы норвежской сосны.

В Испании на расстоянии до 20 км от ртутных рудников выявлено значительное накопление ртути в почвах, воздухе, воде, живых организмах.

В зонах выброса пыли металлургическими комбинатами обнаруживается накопление тяжелых металлов в сельскохозяйственных культурах: в кормовых травах, в овощных культурах — моркови, свекле, петрушке, сельдерее, в количествах превышающих ПДК и

исключающее возможность их употребления в пищу. Очень чувствительны к атмосферному загрязнению фруктовые деревья. Даже небольшие количества оксидов S и N, фторидов, сульфатов вызывают быструю реакцию, хронические заболевания вплоть до гибели деревьев.

Из солей тяжелых металлов наибольшие опасения вызывает ртуть. В некоторых районах земного шара зарегистрированы серьезные хронические отравления населения в результате попадания ртути в пищевые цепи с водой и различными продуктами. Так, в США при анализе 912 проб почвы ртуть была обнаружена во всех образцах в концентрации от 0,055 до 4,6 мг/кг. Накопление ее в некоторых продуктах питания наблюдается на протяжении последних десятилетий. В 1972 г. (по сравнению с 1941 г.) в США содержание ртути в мясе увеличилось в 5, в рыбе — в 20 раз. Основным источником ее в окружающей среде — сточные воды химической, электротехнической и лакокрасочной промышленности.

Присутствие метилртути (на рисовых полях, в питьевой воде, зерне, тканях рыб прибрежных зон) вызывает тяжелую болезнь Минамата, названную по имени японской местности, где она была впервые описана, а затем обнаружена почти во всей Японии и в ряде мест Канады, Скандинавии.

Токсические соединения кадмия и фтора иногда присутствуют в суперфосфате, полученном при переработке некоторых апатитов. Шведские, австралийские, американские фосфорные туки содержат иногда 17-90 мг Cd на 1 кг удобрения. Из удобрений и почвы кадмий попадает в пищу и фураж. То же наблюдается иногда для стронция, цинка.

Сложные и иногда необратимые последствия влияния тяжелых металлов можно понять и предвидеть только на основе ландшафтно-биогеохимического подхода к проблеме токсикантов в биосфере. Особенно сильно влияют на уровни загрязнения и токсико-экологическую ситуацию следующие показатели:

- 1) биопродуктивность почв и содержание в них гумуса;
- 2) кислотно-основные условия почв и вод;
- 3) окислительно-восстановительные условия;
- 4) концентрация почвенных растворов;
- 5) поглощательная способность почв;
- 6) гранулометрический состав почв;
- 7) тип водного режима.

Роль этих факторов изучена пока недостаточно, хотя именно почвенный покров является конечным приемником большинства техногенных химических веществ, вовлекаемых в биосферу. Почвы являются главным аккумулятором, сорбентом и разрушителем токсикантов.

Дальнейшее развитие промышленности, транспорта и сельского хозяйства СССР требует учета токсико-экологического состояния окружающей среды, высокой культуры использования химикатов в практике и строжайшей дисциплины применения химических средств.

Загрязнение окружающей среды кислыми осадками

Существенный ущерб окружающей среде наносят кислые дожди. Термин "кислые дожди" был введен в обиход английским химиком А.Смитом, когда ему удалось выявить зависимость между уровнем загрязнения воздуха над Манчестером и кислотностью осадков. Однако полностью осознать научные экологические последствия кислых осадков удалось лишь в течение последнего десятилетия. "Кислые" кислые осадки выпадают преимущественно в скандинавских странах и Канаде, в "сухом" виде — на Среднем Западе США, в ЧССР, Польше, ГДР. Наиболее сильно загрязнена атмосфера оксидами серы в Финляндии, Люксембурге, ЧССР, Венгрии, ГДР, Канаде, при этом привнос атмосферного диоксида серы из-за рубежа намного превышает промышленные выбросы внутри этих стран. Кислые осадки наносят огромный ущерб лесам, вызывая выщелачивание почвы. Непосредственно от кислых дождей страдают 2 млн. га леса. В СССР западными ветрами привносится в 8-10 раз больше соединений серы и азота, чем их выносятся в обратном направлении. Выбросы из Америки переносятся через Атлантику и выпадают в Европе.

В Европе и Северной Америке кислые осадки образуются в результате поступления в атмосферу оксидов серы, азота и других их соединений, главным образом, с дымовыми выбросами ТЭЦ и промышленных предприятий. Только в Северной Европе ежегодно поступает 30-60 кг серы и 15-30 кг азота на 1 га. Общие антропогенные и природные выбросы оксидов серы в атмосферу достигают 100 млн. т в год. Под действием кислых осадков в подземных водах резко повышается содержание металлов, в частности свинца, цинка, кадмия, меди.

Кислые осадки в виде дождя, тумана, росы вызывают изменение состояния растений: видимые повреждения наблюдаются при pH 2,0-

3,6, а нарушение роста при pH 3,5-4,0. Кислотность дождевых осадков, прошедших через древесный полог, обычно снижается из-за выщелачивания кальция, магния с поверхности листьев и из тканей деревьев. В результате ухудшается рост деревьев, может наступить их гибель.

Дожди на Севере США стали в 30-40 раз более кислыми, чем раньше, несут много свинца, цинка, кадмия, ванадия, меди. Этим, по-видимому, объясняется гибель почти 50% деревьев вечнозеленых лесов. 90% серы, выпадающей на поля, леса, озера Европы и Северной Америки, связано с промышленными выбросами, которые возросли с 1965 г. по 1975 г. на 35%. Отрицательная роль кислых дождей и ТМ усиливается при совместном действии, вызывая синергический эффект. Это приводит к резкому угнетению растений. Так, при выпадении кислых дождей на корнях молодых елей отсутствует микориза, содержание алюминия в древесине елей возрастает в 3 раза. За последние годы от кислых дождей в ФРГ погибло 1500 га леса, в 2000 озер Швеции исчез лосось.

На северо-востоке США существует реальная угроза здоровью человека в связи с загрязнением питьевой воды из-за кислых дождей. Рассчитано, что ущерб от кислых осадков наземным и водным организмам, здоровью человека, а также потери от коррозии материалов могут достигать 5 млрд. долларов ежегодно. Снижение выбросов оксидов серы и твердых частиц только на 20%, снизит убытки на 17 млрд. долларов, однако современное законодательство не позволяет осуществить контроль за дальним переносом загрязняющих веществ.

В результате кислых дождей происходит деградация хвойных, особенно пихтовых, лесов во Франции. Опадает хвоя, загнивает древесина. В ФРГ к 1980 г. отмечалось резкое угнетение 75% пихтовых и 40% еловых лесов. С 1983 г. признаки заболевания леса появились в Эльзасе и Лотарингии.

По данным Стокгольмской конференции по кислотным дождям (1982), в Центральной Европе под их влиянием погибает 100 тыс. га леса (больше всего в ФРГ). Рост деревьев может затормозиться при среднегодовой концентрации SO_2 25-50 мкг/м³. Всего в Западной Европе вместе с осадками выпадает около 1 г серы/м²/год; в скандинавских странах этот показатель равен 2-3 г серы/м²/год, тогда как видимый ущерб наступает при уровне 0,5 г серы/м²/год.

Приведенные материалы свидетельствуют о значительном ущербе от выпадения кислых осадков на природные экосистемы. Однако, многие стороны этой проблемы не ясны, особенно размеры и механизмы изменения продуктивности лесных пород и сельскохозяйственных культур, различия в реакции на кислые дожди разных экосистем. Нет единого мнения о скоростях переноса, трансформации и выпадения соединений серы и азота. Тем не менее, факты увеличения кислотности природных вод и почв на земном шаре очевидны и последствия этого явления также налицо.

Загрязнение нефтью и нефтепродуктами

Ежегодно в мире добывается свыше 2,5 млрд. т сырой нефти. Негативным последствием интенсификации нефтедобычи является загрязнение природной среды нефтью и ее продуктами. При добыче, транспортировке, переработке и использовании нефти и нефтепродуктов теряется около 50 млн. т/год. В результате значительные территории становятся непригодными для сельскохозяйственного использования.

С поступлением в почвы сырой нефти и нефтепродуктов начинается процесс их естественного фракционирования и разложения. Легкие фракции постепенно испаряются в атмосферу, некоторая часть нефти механически выносится водой за пределы площади загрязнения и рассеивается на путях движения водных потоков. Часть нефти подвергается химическому и биологическому окислению. Нефть это сложная смесь углеводородов, различных их производных и органических соединений других классов. В ее составе обнаруживается свыше 700 индивидуальных углеводородов с цепочками, содержащими до 40 атомов С. Основными элементами являются углерод (83-87%) и водород (12-14%). Из других элементов в состав нефти в заметных количествах входят сера, азот и кислород. Содержание серы колеблется в широких пределах: от тысячных и сотых долей до 6-14%. Азот и кислород входят в состав нефти в меньших количествах: 0,02-1,7% и 0,005-3,6% соответственно. Кроме того, большинство нефтей содержит микроэлементы. В настоящее время в составе нефти идентифицировано свыше 1000 индивидуальных соединений. Из них 250 приходится на серосодержащие, около 85 - на кислород - и свыше 30 - на азотсодержащие соединения.

По температуре кипения углеводороды нефти разделяют на не-

сколько фракций: легкую, выкипающую до 200° (C_I-C_{II}), среднюю, выкипающую в пределах $200-430^{\circ}$ ($C_{I2}-C_{27}$) и тяжелую с температурой кипения свыше 430° ($C_{28}-C_{40}$).

В составе нефтей различают следующие классы углеводородов:

1) парафиновые (метановые) углеводороды (алканы);

2) наftenовые (алициклические) углеводороды: метаново-наftenовые, наftenово-ароматические.

Значительную часть углеводородов всех нефтей составляют алканы $C_n H_{2n+2}$. В нефти могут присутствовать всевозможные изомеры алканов. Важными компонентами являются также изопреноидные алифатические углеводороды.

Входящие в состав нефтей наftenны ($C_n H_{2n}$ или $C_n H_{2n-p}$, где $p=2,4,6,8,10$) делятся на две большие группы: моно- и полициклические углеводороды.

В жидких углеводородах нефти растворены смолисто-асфальтеновые вещества, которые представляют неуглеводородные высокомолекулярные соединения, имеющие в среднем до 88% C, до 10% H и до 14% гетероатомов.

Для оценки нефти, как возможного загрязнителя природной среды, Ю.И.Пиковский (1983) предлагает использовать следующие признаки: содержание легких фракций ($t_{кип} < 200^{\circ}$), содержание парафина и серы. Легкие фракции обладают повышенной токсичностью для живых организмов, в то же время их высокая испаряемость способствует быстрому самоочищению компонентов природной среды. Парафин не оказывает сильного токсического действия на живые организмы, но благодаря высокой температуре застывания существенно влияет на физические свойства почв. По степени парафинистости нефти и содержанию легких фракций можно судить о характере воздействия нефтяного загрязнения на почву и устойчивости этого воздействия. Содержание серы — также важный признак при оценке влияния нефти на природную среду. С увеличением сернистости нефти увеличивается опасность сероводородного загрязнения почв.

Почвы загрязняются путем разливов или выбросов пластовой жидкости, состоящей из сырой нефти, газа, нефтяных вод; газа газовых шапок нефтяных залежей; законтурных вод нефтяных пластов, нефти, газа и сточных вод, полученных в результате отделения пластовой жидкости и первичной подготовки нефти; подземных вод и буровых растворов; нефтепродуктов. Эти вещества попадают

в окружающую среду вследствие нарушения технологии или различных аварийных ситуаций. Компоненты газовых потоков осаждаются на поверхности растений, почв, водоемов, частично углеводороды возвращаются на земную поверхность с осадками, являясь причиной вторичного загрязнения суши и водоемов.

Нефтяные вещества способны накапливаться в донных отложениях, а затем с истечением времени включаться в физико-химическую, механическую и биогенную миграцию вещества. Направление и интенсивность процессов превращения, миграции и аккумуляции нефтепродуктов зависит от природно-климатических условий и свойств почв. При попадании нефти и нефтепродуктов в почву происходят глубокие, необратимые изменения морфологических, физических, физико-химических, микробиологических свойств, что может приводить к потере загрязненными почвами плодородия и отторжению из сельскохозяйственного землепользования.

Загрязнение канцерогенными углеводородами

Сжигание угля, нефтепродуктов, газа, битумов сопровождается поступлением в атмосферу, почвы и водную среду значительных масс канцерогенных веществ, среди которых особенно опасны полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Автотранспорт, авиация, железнодорожный транспорт, коксохимические и нефтеперегонные заводы, нефтепромыслы способствуют загрязнению почв этими канцерогенами. Антропогенные источники выбрасывают в атмосферу более 5000 т канцерогенного 3,4-бензпирена (БП), помимо других канцерогенных и токсичных соединений.

Присутствие повышенных количеств БП в воздухе, водах, почвах, пище установлено в городах, промышленных регионах, вокруг предприятий, железнодорожных станций, аэропортов, вдоль дорог (табл.5,6). Главным конечным резервуаром аккумуляции БП является почвенный покров. При этом наблюдается тенденция увеличения содержания БП в пространстве и во времени. Накапливаются БП больше всего в гумусовом горизонте почв (0-50 см). С почвенной пылью, грунтовыми водами, в результате водной эрозии, с продуктами питания БП поступают в общие биохимические циклы на суше, распространяясь повсеместно.

Почвы обладают некоторой способностью разлагать БП. По-видимому, низшие организмы, грибы, микробы почв являются фактора-

Т а б л и ц а 5

Загрязненность бензпиреном почвы непромышленных районов, мг/кг (по Шабад, 1973)

Место отбора проб	1962 г.			1963 г.			1964 г.	Средние данные
	зима	весна	осень	весна	лето	осень	осень	
Район жилой застройки:								
старой	0,31	0,25	0,25	0,29	-	-	0,45	0,34
новой	0,09	0,07	0,20	0,47	-	-	-	0,20
Поселок	0,10	0,05	0,02	0,11	-	-	-	0,07
Обрабатываемое поле	0,07	0,09	0,06	0,09	0,07	0,05	-	0,07

Т а б л и ц а 6

Содержание бензпирена в почве вблизи коксохимических заводов (по Шабад, 1973)

Расстояние от завода, м	Глубина слоя, см	Количество БП	
		в смоле, полученной из почвы, %	в почве, мкг/кг
500	0-5	0,0032-0,390	25,4-432,0
	25	0,0005-0,034	3,5-220,0
	50	0,0008-0,032	1,1-214,0
1000	0-5	0,0001-0,0234	18,0-62,0
	25	0,0014-0,0132	1,4-15,0
	50	0,0005-0,0043	1,2-5,0
2000	0-5	0,0008-0,0102	8,6-11,6
	25	0,0003-0,1560	0,8-12,5
	50	0,0004-0,0083	0,8-7,9
Контроль (лесная почва, отобранная вдали от промышленных предприятий)	0-5	0,0003	0,6
	25	0,0002	0,6
	50	0,00002	0,1

ми "самоочищения" почв от БП. Этому же способствует солнечный свет (Шабад, 1973). Однако механизм самоочищения не справляется с растущей массой БП, поступающих в воздух и на сушу. Почва может, по-видимому, фиксировать БП и сохранять его, освобождая при сменах влажности, аэрации или реакции среды.

Все эти вопросы нуждаются в фундаментальных исследованиях применительно к различным типам почв, ландшафтам и сезонам года. Но уже теперь показатели содержания ПАУ, в том числе БП в почвах, водах, продуктах питания должны быть обязательными при экологическом мониторинге и оценке почвенного покрова как среды обитания человека.

Сельскохозяйственное загрязнение

Загрязнение почв избытком удобрений

Внесение органических и минеральных удобрений является важным средством управления почвенным плодородием и увеличения продуктивности земледелия. Однако страны с высокими нормами применения минеральных удобрений начинают чувствовать отрицательные последствия этого. Констатируется проникновение нитратов, нитритов, аммония в подземные воды на десятки метров водоносных горизонтов. Отмечается повышение содержания нитратов, фосфатов, аммония в речных, озерных водах, в эстуариях.

В мире производится ежегодно около 100 млн. т удобрений в действующем начале и их использование требует точных расчетов норм, правильной техники и последовательности внесения удобрений, в частности, опасны сверхвысокие нормы азота. Необходимо создание новых форм удобрений пролонгированного действия, разработка приемов управления окислительно-восстановительным режимом почв, механизмами восстановления, окисления, фиксации соединений азота, снижения его потерь.

Соединения фосфора менее подвижны, чем азотные тем не менее они интенсивно поступают в почвенно-грунтовые, речные и озерные воды, в реки и моря. Главный источник — эрозийный смыл почвы вместе с гумусом, стоки в районах интенсивного животноводства, сток городских отходов. Все это дает 60-70% фосфора, поступающего в воды. Поэтому актуальны вопросы экологически правильного применения фосфорных удобрений и повторного использования в

сельском хозяйстве отходов, содержащих фосфор. Минеральные ресурсы фосфора на Земле очень ограничены, и может начаться фосфорный "голод", если бесхозяйственно обращаться с существующими его запасами и повторно не использовать фосфорсодержащие отходы.

Потери азотных удобрений путем вымывания могут достигать 15-20% от внесенного количества. Вместе с нитратами городских нечистот, стоков навозной жижи, продуктами выхлопных газов нитраты могут накапливаться, достигая опасных концентраций (более 40 мг/л NO_3) в овощах, питьевой воде. Многих исследователей тревожит опасность разрушения озонового экрана оксидами азота, образующимися при денитрификации в почвах и водах.

Техногенное загрязнение может сочетаться с сельскохозяйственным. Последнее будет заметно повышать естественное содержание тяжелых металлов в природных ландшафтах. Внесение минеральных удобрений, использование ядохимикатов, мелиорантов ведет к загрязнению почв тяжелыми металлами и другими химическими элементами.

Загрязнение пестицидами

К пестицидам (от лат. *pestis* - зараза, *caedo* - убиваю) относится комплекс химических препаратов, предназначенных для борьбы с животными и растениями - это различные инсектициды, гербициды, фунгициды и т.п. Подобные вещества в больших количествах поступают почти во все экосистемы.

В зависимости от характера использования пестициды разделяются на следующие группы (Овчинникова, 1988):

- | | |
|-------------|--|
| Гербициды | - для борьбы с сорными растениями |
| Альгициды | - для уничтожения водорослей и другой водной растительности |
| Арборициды | - для уничтожения нежелательной древесной и кустарниковой растительности |
| Фунгициды | - для борьбы с грибными болезнями растений |
| Бактерициды | - для борьбы с бактериями и бактериальными болезнями |
| Инсектициды | - для борьбы с вредными насекомыми |
| Акарициды | - для борьбы с клещами |
| Зооциды | - для борьбы с грызунами |
| Лимациды | - для борьбы с моллюсками |

Нематоциды - для борьбы с круглыми червями

Афидициды - для борьбы с тлями

К пестицидам относятся также химические средства торможения роста растений, препараты для удаления листьев (дефолианты) и подсушивания растений (десиканты).

Наиболее обширную группу веществ среди пестицидов как по масштабам практического применения (40-50%), так и по ассортименту выпускаемых препаратов (около 40%) составляют гербициды (от лат. *herbum* - трава, *caedo* - убиваю).

По характеру действия на растения гербициды делятся на две подгруппы:

1. Сплошные, действующие на все виды растений; такие гербициды применяются для уничтожения нежелательной растительности вокруг промышленных объектов, на лесных вырубках, в питомниках, каналах, водоемах, обочинах шоссе и дорог и т.д.

2. Избирательные (селективные), опасные для одних видов растений и безопасные для других; используются для уничтожения сорняков в агроценозах.

Деление условно, так как одни и те же вещества в зависимости от применяемых концентраций и норм расхода на единицу обрабатываемой площади могут проявлять себя и как сплошные, и как избирательные гербициды.

Применение пестицидов резко снижает потери урожаев сельскохозяйственных культур, сокращает затраты в сельском хозяйстве в 2-3 раза, позволяет ежегодно экономить сельскохозяйственную продукцию на 10-12 млрд.р. Высокая экономическая эффективность пестицидов обуславливает неуклонный рост масштабов их применения. Годовое производство пестицидов в мире к настоящему времени превысило 2 млн.т; мировой ассортимент пестицидных препаратов насчитывает более 100 тыс. наименований на основе более чем 700 химических веществ, принадлежащих к самым различным классам органических и неорганических соединений.

Признавая несомненный положительный эффект химического способа борьбы с сорной растительностью, следует учитывать возможное побочное действие гербицидов на другие компоненты природных экосистем: животный мир, культурные и полезные дикорастущие растения, атмосферу, почвы, водоемы. Нежелательные последствия возникают чаще всего при систематической обработке больших площадей

и связаны с появлением как токсикологических, так и экологических проблем. Наибольшую опасность представляют стойкие пестициды и их метаболиты, способные накапливаться и сохраняться в природной среде до нескольких десятков лет. При определенных условиях метаболиты пестицидов могут образовывать метаболиты второго порядка, роль, значение и влияние которых на окружающую среду во многих случаях остаются неизвестными.

Последствия неумеренного применения пестицидов могут быть самыми неожиданными, а главное — биологически непредсказуемыми; на смену одним видам вредных организмов часто приходят другие, которые вырабатывают иммунитет и способны выживать даже после самых эффективных обработок. Для преодоления иммунитета устойчивых особей к пестицидам приходится увеличивать дозы препаратов, что усиливает опасность загрязнения окружающей среды. Вследствие миграции пестицидов с воздушными, водными потоками или биологического круговорота веществ последствия их токсического действия могут обнаруживаться на территории, где химикаты никогда не применялись.

Возрастание масштабов применения пестицидов, в частности гербицидов, во всем мире ставит перед исследователями ответственную задачу детального и всестороннего изучения и прогнозирования всевозможных изменений, возникающих в биосфере, и необходимость разработки эффективных мероприятий по предупреждению нежелательных последствий интенсивной химизации, либо по управлению функционированием экосистем в условиях загрязнения.

Вредное действие инсектицидов заключается в уничтожении полезных или хозяйственно-нейтральных видов и обеднении экосистемы, также они служат причиной появления устойчивых популяций вредителей, от которых становится все труднее избавляться; они накапливаются в экосистемах и могут сохраняться в них в течение нескольких лет.

В настоящее время в результате интоксикации хлорорганическими препаратами сильно сократилась численность птиц, особенно хищных. Особенно токсичны инсектициды для плотоядных животных, так как они постепенно концентрируются в их организмах по мере продвижения к конечным звеньям пищевых цепей. Опасность заключается также в том, что повторное введение мелких доз влечет развитие скрытой хронической интоксикации, которая с трудом поддается диагностике. Инсектициды действуют как кумулятивные яды.

Глава 2. МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В БИОГЕОЦЕНОЗЕ

Миграция химических загрязняющих веществ (ХЗВ) в почве как наиболее геохимически активном блоке геосистемы тесно связана с их поведением в сопряженных с почвой природных водах.

Отдельной задачей является исследование миграции ХЗВ в геосистемах, испытывающих активное техногенное воздействие, поскольку, например, включение металлов в металлорганические соединения может иметь иные физиологические последствия для биоты, нежели присутствие элементов в обычных для геосистем формах. Техногенно аномальные геосистемы можно рассматривать как полигоны, в пределах которых особенности миграции техногенных продуктов проявляются наиболее ярко. Это имеет большое значение для разработки методики наблюдений в системе геохимического мониторинга, выявления наиболее чувствительных звеньев миграционной цепи, сигнализирующих о переходе геосистемы из фонового состояния в аномальное.

В процессах миграции ХЗВ особое место занимает комплексобразование. Многие органические вещества, связывая ионы металлов в комплексы, способствуют их стабилизации и переносу в растворенном состоянии. Путем прямых наблюдений с мечеными соединениями установлено, что миграционная способность железа в форме, связанной с различными органическими компонентами почвенных растворов на 1-2 порядка и более превосходит миграционную способность ионных форм железа. Образование металлорганических комплексов иногда имеет положительное биологическое значение, инaktivизируя избыточные количества активных ионов тяжелых металлов, или благоприятствуя растворению труднодоступных, но биологически важных элементов. На растворимость соединений тяжелых металлов большое влияние оказывает концентрация их в растворе. При очень низкой концентрации микроэлементы не выпадают в осадок при соответствующем изменении реакции среды и при добавлении осадителей. Этот фактор играет важную роль в случае металлов, образующих труднорастворимые соединения при величинах pH и E_h , характерных для природных вод. Миграционная способность микроэлементов в форме комплексных соединений не безгранична; она лимитируется устойчивостью самого соединения, возможностью конкурен-

ции со стороны другого элемента, дающего более стойкий комплекс, выпадением в осадок самой комплексной соли.

Растворимые комплексы с органическими соединениями образуют большинство металлов. К ним, прежде всего, необходимо отнести комплексы, образуемые гуминовыми веществами и другими органическими кислотами с двух- и трехвалентными металлами. Роль гуминовых веществ в переносе металлов в растворенном состоянии велика. От 50 до 75% марганца, никеля, кобальта переносят в составе органических соединений речные воды.

В настоящее время установлено:

1) низкомолекулярные соединения неспецифической природы играют небольшую роль в переносе ХЗВ, хотя их набор достаточно широк — щавелевая, фумаровая, лимонная и другие кислоты, танины, сахара, аминокислота и пр.;

2) органические соединения типа фульвокислот (ФК) образуют комплексы с поливалентными катионами;

3) более высокомолекулярные фракции способны связывать больше поливалентных катионов (Варшал и др., 1983, 1985).

Показана важная роль гумусового горизонта как физико-химического барьера для поллютантов, а также арены изменения форм миграции. Специфику геохимических процессов в гумусовом горизонте почв обуславливают процессы превращения органических соединений, поэтому можно ожидать значительной роли последних в закреплении или, наоборот, в дальнейшей миграции ХЗВ (Аржанова, Елпашевский, 1981, 1985).

В почвенных растворах и вытяжках обнаружены аминокислоты и кислоты жирного ряда, оксикислоты, полифенолы, фульвокислоты, т.е. весь набор органических соединений, свойственный многим типам природных вод. Все эти вещества содержат функциональные группы, которые участвуют в координационных связях и образовании комплексных и внутрикомплексных соединений. Таким образом, ведущая роль водорастворимых органических веществ в миграции ХЗВ выявлена многими исследователями.

Взаимодействие гумусовых веществ с ионами металлов и другими ХЗВ включает физические (адсорбция, пептизация, коагуляция) и химические (ионный обмен, солеобразование, образование комплексных соединений) процессы. Адсорбция катионов на гуминовых кислотах может быть в некоторых случаях описана уравнением Ленгмюра.

Устойчивость образующих комплексов зависит от ряда факторов и в первую очередь от рН, и ионной силы.

Эти же условия определяют связывание тяжелых металлов почвой в целом и ее компонентами. Увеличение рН от 4 до 5,5 ведет к возрастанию сорбций цинка на гидроксидах железа и алюминия. При рН 7,5 растворимость цинка увеличивается из-за образования комплексов с органическим веществом. Таким образом, с изменением рН меняется роль почвенных компонентов в сорбции тяжелых металлов. Двухвалентная медь образует комплексы в более широком интервале рН. Добавление меди к почвенному раствору, содержащему цинк, ведет при рН 5 к снижению сорбции последнего, что является примером взаимного влияния ионов тяжелых металлов (Орлов, 1985).

Кислые почвы поглощают тяжелые металлы из растворов в меньшей степени, чем нейтральные или содержащие карбонаты. Одновременно, в таких почвах большее количество меди (по сравнению с кадмием) связывается в комплексные соединения. Кислые почвы имеют меньшее число активных центров, занятых протонами и ионами алюминия, что снижает возможность адсорбции Cu^{2+} и Cd^{2+} . Карбонатные, богатые кальцием почвы могут в большей степени сорбировать ТМ. Ион кальция при этом образует малоустойчивые комплексы. В результате Cd^{2+} более подвижен в почвенном профиле по сравнению с Cu^{2+} .

Высокое содержание металлов, приходящееся на единицу органического вещества в ряде случаев можно объяснить образованием многоядерных комплексов или наличием адсорбированных комплексов, в которых имеется неэквивалентное взаимодействие между органическими лигандами и ионами металлов.

При высоком содержании гумуса интенсивно образуются органо-металлические комплексы в коллоидной и растворимой формах, что обуславливает высокую степень их подвижности. При интенсивно промывном режиме и низких значениях рН соединения тяжелых металлов растворяются и переходят в ионную форму. На территориях, где преобладают почвы с высокой степенью засоления, можно ожидать образования труднорастворимых соединений, содержащих тяжелые металлы.

При рН 6 кадмий присутствует в двухвалентной форме и полностью растворяется в водной фазе при условии, что она не содержит таких связывающих анионов, как фосфат или сульфид. Образова-

ние $\text{Cd}(\text{OH})_2^0$ начинается при pH 9, достигая максимума при pH 11. Образование $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$ начинается при pH больше 9. PbOH^+ преобладает при pH 6-10. При концентрации хлориона более $10^{0,4\text{M}}$ CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} ; PbCl_3^- , PbCl_4^{2-} являются преобладающими комплексами в случае pH 8,5. В морской воде, содержащей $\sim 10^{-0,25\text{M}}$ хлориона при pH 8,1-8,2 форма PbOH^+ преобладает над его хлоридными комплексами, а кадмий присутствует в виде CdCl_2^0 и CdCl_3^- . Такая закономерность, установленная на модельных системах, несомненно, может быть справедлива и в природных условиях. В почвенном растворе обнаружено незначительное (< 10 мкг/л) содержание комплексов Cd^{2+} с органическими компонентами, а также хлоридными и сульфатными лигандами CdCl_2^0 , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , CdSO_4^0 . Все эти комплексы либо заряжены отрицательно, либо нейтральны, причем Cd^{2+} обнаруживается весьма редко. Отмечена возможность присутствия меди в гуминовых кислотах и фульвокислотах в форме комплекса медь-порфиринового типа. Гуминовые вещества активно реагируют с катионами, оксидами и гидроксидами металлов, образуя химически разнообразные и биологически устойчивые соединения.

Формы миграции тяжелых металлов в природных и, в частности, в почвенных водах многообразны, их основные виды представлены на схеме I (Насибанец, Линник и др., 1981).

Взвешенные и коллоидные формы соединений входят в состав почвенных гранулометрических фракций, а истинно растворенные извлекаются в составе водных вытяжек из почв.

Таким образом для вещественного состава водных вытяжек характерно следующее:

- 1) водные вытяжки содержат большой набор органических соединений различного состава;
- 2) вещества, содержащиеся в водных вытяжках, способны образовывать комплексы с ТМ; эти комплексы могут иметь в природных условиях различный знак заряда;
- 3) на комплексобразование оказывает сильное влияние pH, конкурентное комплексобразование, ионная сила раствора, состав лигандов, наличие и состав неорганических анионов.

Миграция ХЗВ в природных грунтовых и лизиметрических водах, почвенных растворах

По химическому составу природные воды чрезвычайно разнообраз-

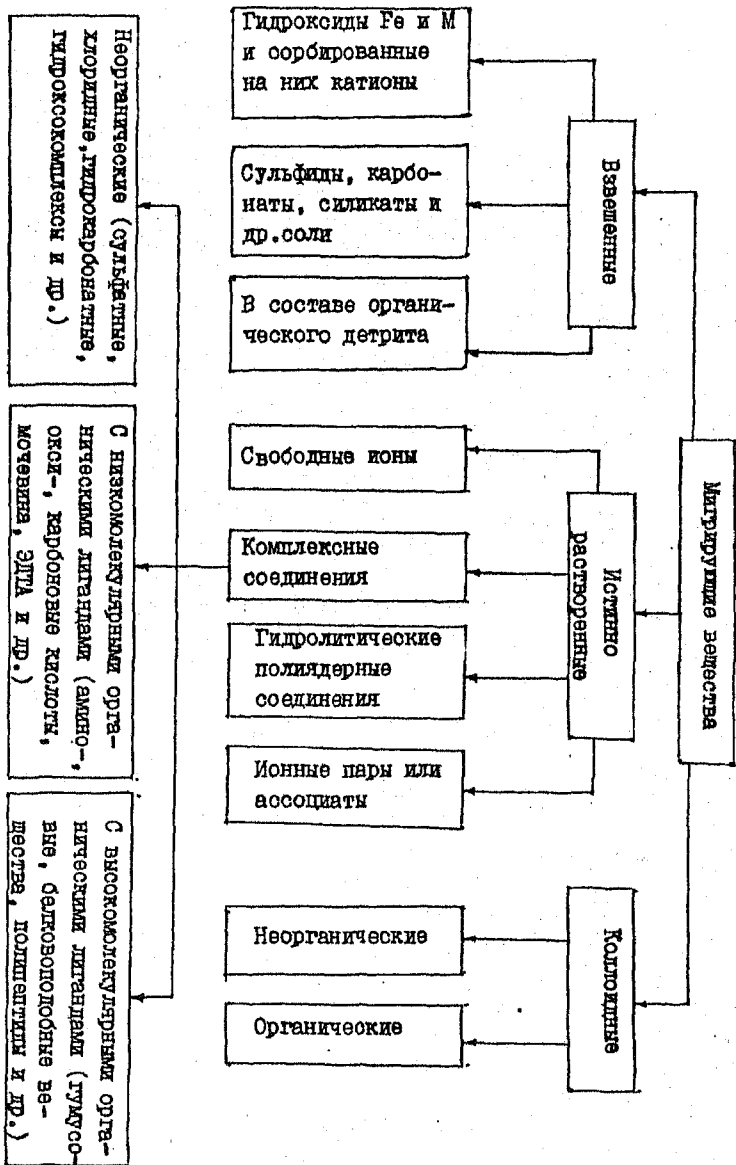


Схема I

разны; различия обусловлены не только качественным составом химических элементов и общей концентрацией растворенных веществ, но и соотношением компонентов и различных форм их нахождения в воде. Растворенные газы находятся в природных водах в виде молекул и частично гидратированных соединений, минеральные и органические вещества встречаются в истинно растворенном, коллоидном и взвешенном состояниях. Сложность химического состава природных вод обусловлена и тем, что один и тот же элемент может находиться в воде в различных формах в зависимости от степени растворимости его соединений, валентного состояния, способности к комплексообразованию и других химических свойств.

Так, железо в зависимости от pH и окислительно-восстановительного потенциала встречается в природных водах в двух- и трехвалентном состояниях. Каждому из валентных состояний характерны гидрологические моно- и полиядерные формы: для Fe(III) - $[\text{Fe}(\text{OH})]_3^+$; $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$; $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})]^{5+}$; $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2]^{7+}$ для Fe(II) - $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^0$; $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$; $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^-$. Хорошо изучены способность железа образовывать прочные комплексы с органическими веществами природных вод.

Принято совокупность компонентов, входящих в состав природных вод, условно делить на пять групп: 1) главные ионы, или макрокомпоненты, к которым относятся хлорид Cl^- , сульфат SO_4^{2-} , гидрокарбонат HCO_3^- , карбонат CO_3^{2-} , ионы натрия Na^+ , калия K^+ , магния Mg^{2+} и кальция Ca^{2+} ; 2) растворенные газы (кислород, азот, диоксид углерода, сероводорода и др.); 3) биогенные элементы (соединения азота, фосфора, кремния); 4) микроэлементы; 5) органические вещества. Такое деление химического состава природных вод условно, поскольку многие элементы необходимы организмам, как упомянутые биогенные элементы.

К главным ионам, или макрокомпонентам, химического состава природных вод относятся элементы, характеризующиеся высокими значениями кларков и хорошей растворимостью их соединений в воде. В некоторых случаях (это характерно для морских и океанических вод) к группе главных ионов относятся также Br^- , Sr^{2+} и HS^- .

Макроэлементы в природные воды поступают при выщелачивании горных пород и почв, а также в результате производственной деятельности человека. Растворение горных пород значительно возрастает под воздействием кислых вод, особенно болотных с высоким

содержанием органических веществ. При этом переход катионов из породы в раствор обусловлен не только обменными реакциями, но и комплексообразованием.

Почвы сильно влияют на химический состав фильтрующихся вод. Повышается минерализация маломинерализованных атмосферных осадков, изменяется ионный состав воды, возрастает способность растворов растворять минералы. При взаимодействии природных вод с почвами катионы поглощающего комплекса последних обмениваются на эквивалентное количество других катионов, содержащихся в воде.

Хорошая растворимость многих природных соединений макрокомпонентов обуславливает их миграцию преимущественно в ионной форме. Простые ионы, как правило, свойственны маломинерализованным водам. Так, в миллимолярном растворе гидрокарбоната кальция лишь около 3,6% Ca^{2+} и HCO_3^- связано в ионные пары, а остальные находятся в виде простых ионов. Комплексообразование для макрокомпонентов природных вод сравнительно мало характерно, поскольку все они слабые комплексообразователи; но кальций и частично магний образуют комплексные соединения с растворенными органическими веществами, особенно с гумусовыми соединениями. В маломинерализованных, но сильно окрашенных поверхностных водах до 90-100% ионов кальция может быть связано с гумусовыми кислотами.

Кроме азота, фосфора и кремния в группу биогенных элементов часто включают железо и серу, поскольку они необходимы живым организмам, а их содержание в некоторых случаях достигает миллиграммовых количеств на 1 л воды. Выделение биогенных элементов в отдельную группу до некоторой степени условно, поскольку множество других элементов также необходимо для нормального функционирования организмов. Концентрация их колеблется в очень широких пределах: от следов, часто не улавливаемых существующими методами определения, до единиц и десятков миллиграммов на 1 л. В наименьших количествах в природных водах встречается фосфор, содержание которого редко превышает 0,5 мг/л. Наибольшие уровни концентраций характерны для кремния, они достигают иногда 15 мг/л. Азот и железо занимают промежуточное положение, причем морские и океанические воды содержат указанные элементы в меньших количествах, чем речные.

Наиболее важные источники поступления биогенных элементов в природные воды разделяют на две большие группы: внешние и внутренние. 1) Внешние источники обеспечивают поступление биогенных веществ в водоемы с речным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами. Особое место занимает производственная деятельность человека. 2) Внутренние источники обеспечивают накопление биогенных элементов за счет процессов, протекающих в самих водоемах. Значительная роль в этом принадлежит первичной продукции органического вещества, поступлению из залитого ложа (для водохранилищ в первые годы их существования), минерализации древесной, луговой и высшей водной растительности, отмершего планктона, а также донным отложениям.

В природных водах азот находится в виде ряда неорганических и разнообразных органических соединений. К неорганическим формам этого элемента относятся аммоний, нитриты и нитраты – все хорошо растворимые. Белковоподобные соединения, полипептиды, гумусовые вещества, аминокислоты, амины, мочевины – далеко не полный перечень азотсодержащих органических веществ, которые присутствуют в воде во взвешенном (остатки организмов), коллоидном и истинно растворенном видах. Между неорганическими и органическими соединениями азота постоянно осуществляются взаимные переходы. Повышение количества нитратов и нитритов в воде свидетельствует о тенденциях загрязнения воды. В чистых водах нитрит-ионы аналитически не обнаруживаются.

Фосфор встречается в природных водах в виде органических и неорганических соединений, мигрируя в истинно растворенной, коллоидной и взвешенной формах. Неорганический фосфор представлен соединениями ортофосфорной кислоты H_3PO_4 ; соотношение различных ортофосфатов зависит от pH воды. При pH в диапазоне 2–8 подавляющая часть неорганического фосфора существует в виде $H_2PO_4^-$. При pH от 8 до 11–12 – преобладает HPO_4^{2-} .

Значительную часть поступающих в водоем фосфат-ионов сорбируют взвешенные в воде частицы, ибо фосфат-ионы образуют мало-растворимые соединения с ионами железа, кальция, алюминия, вследствие чего их миграционная способность уменьшается. Повышается она за счет процессов комплексообразования (например, смешанно-лигандного), в которых большую роль играют гумусовые вещества.

Органические соединения фосфора представлены нуклеиновыми кислотами, нуклеопротеидами, фосфорилированными сахарами, фосфолипидами.

Кремний — один из наиболее распространенных элементов. Формы соединений, в которых он встречается в природных водах, довольно многообразны и зависят от минерализации, состава воды и pH среды. Часть кремния находится в истинно растворенном состоянии в виде кремниевой и поликремниевых кислот. Содержание кремния уменьшается в природных водах при потреблении его водными организмами (например, диатомовые водоросли), переходе кремниевой кислоты при определенных условиях в гель, при сорбции и дегидратации.

Железо — непременный компонент поверхностных вод и в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала проявляет характерные для него степени окисления 2+ и 3+. Соединения трехвалентного железа наиболее распространены, двухвалентное железо обнаруживается в водах с низкими окислительными потенциалами.

Кроме растворенного ионного железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}) в природных водах присутствуют, как отмечалось выше, гидроксокомплексы, коллоидные неорганические и органические формы. Значительная часть железа мигрирует в поверхностных водах в форме взвешенных частиц. В природных водах многие соединения железа малоустойчивы, поскольку подвергаются гидролизу с последующим осаждением гидроксида. Важным фактором в стабилизации двух- и трехвалентного железа в растворенном виде являются органические вещества природных вод, которые образуют с железом прочные комплексы.

Формы миграции железа в почвенно-грунтовых водах меняются сезонно: в период весеннего половодья при большом количестве взвешенного материала преобладают взвешенные формы, в межень большую роль в переносе железа играет органическое вещество.

Органические вещества — одна из самых сложных по качественному составу групп соединений природных вод; она включает органические кислоты, фенолы, гумусовые вещества, азотсодержащие соединения, углеводы и многие другие.

Природные воды содержат органические вещества в сравнительно невысоких концентрациях. Средняя концентрация органического углерода в речных и озерных водах редко превышает 20 мг/л. Морские и океанические воды характеризуются еще более низким со-

держанием $C_{\text{орг}}$. Содержание белковоподобных веществ, свободных аминокислот и аминов колеблется в пределах 20–340, 2–25 и 6–200 мкг/л, соответственно. Концентрация органических кислот и сложных эфиров редко превышает пределы 40–200 и 50–100 мкг-экв/л. Содержание углеводов несколько выше и нередко достигает единиц миллиграммов в 1 л. Значительную часть органического вещества природных вод составляют гумусовые вещества: гуминовые кислоты и фульвокислоты. Особенно богаты содержанием гуминовых веществ воды северных районов страны, где концентрация их часто составляет единицы и десятки миллиграммов на 1 л. В морских и океанических водах среднее содержание гумусовых веществ ниже и редко превышает 3 мг/л.

По происхождению органические вещества природных вод делят на две большие группы (схема 2): продукты обмена веществ биохимического распада остатков организмов населяющих водоем (главным образом планктон) – эти вещества автохтонного происхождения, и органические вещества, поступающие в водоемы извне с речным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами – аллохтонные вещества. Особое место в этой группе занимают гумусовые вещества почв, торфяников, лесных подстилок и других видов природных образований, включающих остатки растений. Нередко в водах рек с болотным питанием гумусовые вещества доминируют среди других соединений.

Органические вещества природных вод могут находиться в состоянии истинных растворов, коллоидов и взвешенных грубых частиц (суспензий). Коллоидная форма миграции наиболее характерна для природных вод зоны гипергенеза, богатых высокомолекулярными гумусовыми веществами. Однако часть окрашенных органических соединений – фульвокислоты, некоторые формы гуминовых кислот могут быть в истинно растворенной форме.

Для природных вод также характерна миграция органического вещества в виде взвесей, например, детрита, состоящего из мельчайших органических и неорганических остатков, образующихся при распаде погибших организмов. Несмотря на относительно невысокие концентрации органических соединений, они играют важную роль в физико-химических и биохимических процессах, протекающих в природных водах и в значительной степени определяющих особенности

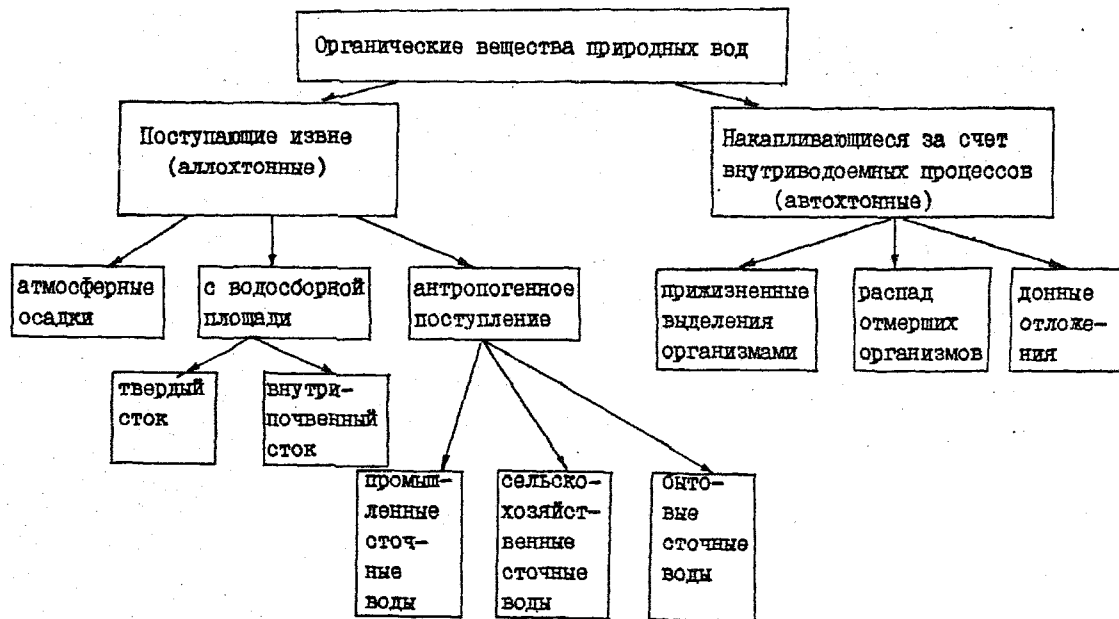


Схема 2

химического состава вод и биологическую продуктивность водоемов.

Особое место среди этих явлений занимает комплекссообразование. Многие органические вещества, связывая ионы металлов в комплексы, способствуют их стабилизации и переносу в растворенном состоянии. Образование органо-металлических комплексов имеет положительное биологическое значение, инактивируя избыточные количества активных ионов тяжелых металлов или благоприятствуя растворению труднодоступных, но биологически важных элементов. Благодаря наличию в составе макромолекул гумусовых веществ большого набора функциональных групп вполне закономерна возможность связывания в комплексы ионов различных металлов.

Микроэлементы представляют самую большую по численности группу в составе природных вод. Как правило, к микроэлементам относятся компоненты, характеризующиеся или высоким кларком, но низкой растворимостью природных соединений, или небольшим кларком, но сравнительно хорошей растворимостью солей. Микроэлементы условно делят на несколько подгрупп: 1) типичные катионы (Li ; Rb ; Cs ; Be ; Sr ; Ba и др.); 2) ионы тяжелых металлов (Cu ; Pb и др.); 3) амфотерные комплексообразователи (Cr ; Mo ; V ; W); 4) типичные анионы (Br ; F ; I); 5) радиоактивные элементы. По физиологическим признакам относят к микроэлементам не те элементы, содержание которых мало, а элементы, играющие роль активаторов и инициаторов биохимических процессов, а поэтому необходимые организмам в микроколичествах.

Концентрация микроэлементов в природных водах обычно невысокая и находится в пределах от единиц до десятков, реже сотен микрограммов на 1 л. Многие из микроэлементов встречаются в очень низких концентрациях, часто недоступных определению обычными химическими или физико-химическими методами. Особенно это характерно для морских и океанических вод. Микроэлементы в природные воды могут поступать извне и накапливаться за счет внутриводоемных процессов. В последние годы во многих странах антропогенный фактор в формировании химического состава природных вод становится доминирующим и тенденция загрязнения их микроэлементами (особенно тяжелыми металлами) значительно усиливается.

Ф о р м ы м и г р а ц и и. Имеющиеся сведения о формах миграции микроэлементов в природных водах свидетельствуют о весьма сложном их состоянии. Миграционная подвижность зависит

от химических свойств элементов, а также от сложной совокупности реакций взаимодействия органических и неорганических компонентов природных вод, механического и минералогического составов взвешенных веществ.

Для речных вод наиболее характерна миграция микроэлементов во взвешенном состоянии. Они мигрируют в составе обломочного материала, где входят в кристаллическую решетку минералов, в составе глинистых минералов. Взвеси гидроксидов железа и марганца адсорбируют из воды и химически связывают многие редкие и рассеянные элементы. К довольно сложному минеральному комплексу следует добавить органические вещества, переносимые со взвесью и удерживающие микроэлементы.

Количество взвешенной формы микроэлемента зависит от общего количества взвеси в речной воде. Взвешенная форма миграции является основной для свинца, кобальта, олова, серебра; другие металлы по увеличению доли растворенных форм располагаются ориентировочно в следующем порядке: ванадий, марганец, никель, цинк, медь. В наибольших количествах микроэлементы во взвешенном состоянии переносятся водами южных рек. В северных реках могут преобладать растворенные формы микроэлементов. В водах водохранилищ и озер, в отличие от речных, роль взвесей в миграции микроэлементов резко снижена, поскольку при замедленных скоростях потоков взвешенные частицы осаждаются и элементы накапливаются в донных отложениях.

Для микроэлементов характерна также миграция в коллоидной форме и в форме высокомолекулярных комплексных соединений (молекулярные массы от нескольких тысяч до нескольких десятков и сотен тысяч), как правило, растворимых (табл.7).

Особые трудности возникают при изучении различных степеней окисления элемента, поскольку отсутствуют надежные методы их разделения. Пока лишь для немногих элементов имеются сведения о существовании различных степеней их окисления (Cr, Mn, V, Mg) в природных водах. Для некоторых элементов выяснены условия превращения одних форм в другие. Важнейшими условиями являются pH и окислительно-восстановительный потенциал природных вод, а также присутствие органических соединений.

Т а б л и ц а 7

Молекулярные массы комплексных соединений металлов,
встречающихся в природных водах (по Варшал, 1983)

Объект	Металл	Комплексообразующие вещества	Молекулярная масса комплексных соединений	Метод определения молекулярной массы
Высокоцветные поверхностные воды Норвегии	Fe	гумусовые соединения	10000-200000	гель-хроматография на нейтральных сефадексах
Исток Москвы-реки	Fe	Фульвокислоты	1000-5000	то же
Оз.Мери (США)	Fe	Растворенные органические соединения	~ 5000	то же
Р.Оттава (Канада)	Cu Cd Pb	то же	> 45000; 16000-45000; ~ 1400	мембранная фильтрация
Морские донные отложения Днепр	Cu Mn	гуминовые кислоты	700-10000; 10000-100000; > 100000	гель-хроматография
Поверхностные пресные воды (США)	Mn	Растворенные органические соединения	> 120000-150000; ~ 60000-70000; ~ 500-5000	то же
Прудовые и колодезные воды (США)	Cd	то же	500-100000	мембранная фильтрация
Дельта Миссисипи (США)	Hg	то же	500-10000; 10000-300000; > 300000	то же
			500-10000; 10000-100000; 100000-300000; > 300000	гель-хроматография

Почва - открытая подсистема в геохимическом ландшафте, потоки вещества и энергии в которой связаны с приземной атмосферой, растительностью, с поверхностными и почвенно-грунтовыми водами. Почвы регулируют процессы миграции веществ в ландшафтах, проявляя буферность в отношении загрязняющих веществ; кислые почвы могут нейтрализовать щелочные соединения, карбонатные - нейтрализовать кислые выпадения (Глазовская, 1981).

Значительная часть элементов, поступающих на поверхность почв с техногенными потоками, задерживается в верхнем горизонте почвы. Состав и количество удерживаемых элементов зависят от содержания и состава гумуса, кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий, сорбционной способности, интенсивности биологического поглощения. Другая часть элементов проникает внутрь почвенной толщи при нисходящем токе почвенной влаги, а также механическим путем за счет деятельности почвенной фауны.

В пределах почвенного профиля техногенный поток веществ встречает ряд почвенно-геохимических барьеров. К ним относятся карбонатные, гипсовые, солонцовые, глеевые, иллювиально-железисто-гумусовые горизонты. Часть высокотоксичных элементов может переходить в труднодоступные для растений соединения, другие элементы, мобильные в данной почвенно-геохимической обстановке, могут мигрировать в почвенной толще, представляя потенциальную опасность для биоты. Часть элементов может выноситься за пределы почвенного профиля, хотя в почвах с водозастойным режимом такие биогеохимически активные, легкодоступные вещества могут представлять наибольшую опасность.

Подвижность элементов существенно зависит от кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий в почвах. В кислых почвах с преимущественно окислительными условиями (подзолистые с хорошим дренажем) такие элементы как Hg и Cd образуют легкоподвижные соединения, но большая группа элементов в этих условиях слабоподвижна (Pb, As, Se). В кислых глеевых почвах (тундрово-глеевые, глеево-подзолистые) подвижность большинства элементов уменьшается. Если в составе загрязняющих веществ присутствуют соединения серы, то малоподвижные сульфиды могут образовываться в восстановительных условиях.

В нейтральных почвах подвижны соединения цинка, ванадия,

мышьяка, селена, которые могут выщелачиваться при сезонном промывании почв. Накоплению ряда элементов в неподвижных и слабо-подвижных соединениях способствуют процессы изоморфного замещения в кристаллических решетках, сорбция, соосаждение с полуторными оксидами, образование слаборастворимых органоминеральных комплексов. Присутствие в составе илистой фракции монтмориллонита, неокристаллизованных полуторных оксидов, гуминовых кислот усиливает сорбционные барьеры.

Накопление подвижных, особо опасных для биоты соединений элементов зависит от водного и воздушного режимов почв: аккумуляция их наименьшая в водопроницаемых почвах промывного режима, увеличивается в почвах с непромывным режимом и максимальна в почвах с выпотным режимом. При испарительной концентрации и щелочной реакции могут накапливаться селен, мышьяк, ванадий в легкодоступной форме, а в условиях восстановительной среды — ртуть в виде метилированных соединений.

Различна судьба попадающих на поверхность почв органических загрязнителей — нефтепродуктов, пестицидов. Скорость их разложения также обусловлена окислительно-восстановительными условиями, гидротермическим режимом, активностью микроорганизмов и ряда других условий.

Глава 3. ПОЧВЕННОЕ КАРТИРОВАНИЕ ТЕРРИТОРИЙ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ХЗВ

Составление карт и картограмм загрязнения почв, растительности, вод экологически опасными элементами — важная составная часть обширной комплексной проблемы охраны природы, позволяющая определить не только размеры зон техногенного воздействия, но и установить пространственные закономерности степени этого воздействия на компоненты биосферы. Оценочные и прогнозные карты загрязнения природной среды в зависимости от масштаба и точности могут быть схематическими и детальными, аналитическими и комплексными. Так, в Польше подготовлен комплект аналитических карт, на основе которой составлена карта нарушения и загрязнения окружающей среды. Изданы атласы загрязнения среды в Японии, Франции. Ведутся методические исследования по составлению схематических мелкомасштабных карт для условий рассеяния продуктов техногенеза в атмосфере, проведено районирование территории СССР

по особенностям миграции и разложения продуктов техногенеза в воде, воздухе, почве. Несмотря на многочисленность работ по картированию нарушений природной среды детальных конкретизированных карт составлено пока мало. Промышленные объекты загрязняют различные по протяженности и площади территории. Это зависит от мощности источника загрязнения, розы ветров, интенсивности, продолжительности и высоты выбросов, рельефа, климатических факторов. Например, скорость ветровых потоков влияет на загрязнение единицы площади: чем больше скорость ветра, тем меньше выпадает поллютантов на единицу поверхности. Зона максимального загрязнения находится в пределах расстояния, равного 10-40-кратной высоте трубы. Радиус зоны загрязнения может составлять от нескольких до сотен километров.

Районирование территории СССР по особенностям миграции и разложения продуктов техногенеза проводится на принципах ландшафтно-биогеохимического картографирования, при котором отбираются пробы природных объектов на всех элементах ландшафтов. Такого рода многолетние комплексные исследования, проведенные в окрестностях г. Мончегорска позволили выявить, что устойчивость северотаежных природных комплексов к техногенному воздействию в несколько раз ниже, чем южнотаежных.

При картографировании загрязнения почв промышленными выбросами применяется также экспрессный метод определения потока загрязняющих веществ на поверхность почвы — анализ снежного покрова. В.С. Аржанова (1983) предложила проводить индикацию пылевых атмосферных выпадений методом отмывания листьев, позволяющим установить качественный и количественный состав выпадений, оценить интенсивность накопления загрязняющих веществ на поверхности растений, определить сферу влияния предприятий. Картографирование загрязнения различными поллютантами можно проводить также по косвенным признакам, с помощью биоиндикации.

Картографический метод удобно применять для изучения пространственных особенностей распределения поллютантов в слое почвы. Построение карт-схем загрязнения можно проводить вручную, на основании точечных данных о содержании элемента-загрязнителя, но современным методом является способ автоматического построения изолиний концентраций загрязняющих элементов (Решетников, Линник, 1987). Изолинии проводятся на картографической ос-

нове с нанесенной гидросетью, населенными пунктами и точками пробоотбора или без них. Модель реализуется на ЭВМ.

Большие перспективы для изучения загрязнения почвенного покрова открываются в связи с развитием дистанционных методов исследования окружающей среды. В системе мониторинга используют различные дистанционные методы регистрации: визуальные, фотографические, телевизионные, спектрометрические, радиолокационные. Исследования могут проводиться с помощью многозональной съемки с самолетов-лабораторий, спутников, космических кораблей и станций. Космический мониторинг окружающей среды позволяет выявить очаги и характер нарушений природной среды с минимальной инерцией во времени, прослеживать и картировать распространение антропогенных воздействий, оценивать их интенсивность.

Контроль загрязнения почв, растений и вод ХЗВ непременно сопровождается изучением природных условий, почвенного покрова региона, что позволяет экстраполировать результаты исследования на аналогичные экосистемы в других регионах страны.

Важным принципом, который необходимо учитывать при контроле загрязнения почвенно-растительного покрова, является комплексность построения этого контроля. Он включает, во-первых, обязательный учет источников загрязнения и их интенсивность, во-вторых, контроль за потоками поллютантов из атмосферы в почву и из почвы в природные воды и растения, и, в-третьих, обязательную регистрацию гидрометеорологических факторов, влияющих на загрязнение почв (количество осадков, объем талого и грунтового стока и др.). Учет всех факторов дает возможность перейти от простой регистрации уровней загрязнения к их прогнозу.

Пробоотбор объектов природной среды

Системы пробоотбора различны в зонах интенсивного сельскохозяйственного освоения земель и в естественных ландшафтах. Для районов интенсивной зоны земледелия отбор проб аналогичен методике агрохимического картирования. По методике, разработанной в Институте гигиены им. А. П. Сысина, рекомендуется составлять смешанные пробы из 5-8 индивидуальных отобранных из различных точек площадки в 100-200 м². Согласно методике Почвенного института им. В. В. Докучаева оптимальной площадкой для взятия проб является участок площадью 1 га. Смешанный образец составляется из

20 почвенных проб, взятых с глубины 0-20 см на пашне, 0-5 см на лугу и 0-20 см в лесу. На пробной площади закладывается также почвенный разрез. Картографической основой служат почвенные карты; используются топографические и ботанические карты. Отбор образцов ведется по 8-ми ветровым румбам.

В системе Госгидрометслужбы используют следующую методику пробоотбора объектов природной среды вокруг промышленно-энергетических предприятий. Основной отбор производится один раз в год, весной, после таяния снега в 64 точках, расположенных по 8 румбам в радиусе до нескольких десятков км от предприятия. Кроме того, производится дополнительный отбор после уборки урожая в 16 точках по четырем румбам (Израэль и др., 1978).

На факультете почвоведения, совместно с Институтом экспериментальной метеорологии Госкомгидромета СССР, разработаны "Методические указания по пробоотбору..." (под ред. С.Г. Малахова и Н.Г. Зырина), которые широко применяются при картировании территорий загрязненных выбросами предприятий цветной металлургии. Отбор проб проводится следующим образом.

Смешанные пробы почв отбирают с глубины 0-10 см на целине или многолетней залежи, на пашне с глубины 0-20 см, на территориях, занятых лесом - лесную подстилку, из болотных почв - верхний торфяной слой 0-20 см. Смешанные пробы отбирают по основным направлениям розы ветров (желательно восемь маршрутов). На характерных для района обследования участках закладываются ключевые разрезы, в которых по всей глубине почвенного профиля отбираются пробы почв из генетических горизонтов и по глубинам 0-2,5; 2,5-5; 5-10; 10-20 и 20-40 см, чтобы проследить миграцию тяжелых металлов. Кроме того, берут пробы почв на пестроту (вариабельность) содержания тяжелых металлов, пробы растительного покрова, природные воды. Для выявления потоков тяжелых металлов необходима закладка почвенно-геоморфологического профиля, включающего элювиальный, транзитный и аккумулятивный ландшафты.

При сплошном картировании территории для каждого выделенного контура должна быть дана подробная характеристика почвы: классификационное положение, морфология, механический и химический состав. Такое картирование обычно проводят при крупномасштабной съемке массивов земель, интенсивно используемых в сельскохозяйственном производстве; недостатком его является большая трудоемкость и стоимость. Для нанесения изолиний концентраций пол-

лютантов в почвах проводят анализ большого числа образцов из разрезов и смешанных проб, взятых из верхнего горизонта для уточнения границ контуров уровня загрязнения. Однако, при оценке загрязнения территории не всегда нужна сплошная съемка загрязнения почв. Целесообразно и более экономично проследживать пути воздушного или водного загрязнения почв тяжелыми металлами, анализируя смешанные образцы из верхних слоев с площадок, сосредоточив более детальное исследование и пробоотбор на ключевых участках, расположенных вдоль преобладающих воздушных или водных потоков вокруг источника загрязнения.

Почвенным ключом (ключевым участком) называют небольшой по площади (1-10 га) участок, размеры которого зависят от сложности почвенного покрова и рельефа. Ключи размещают на обследуемой территории так, чтобы они характеризовали все возможные ландшафтно-геохимические условия, типичные биоценозы, целинные и распахан-ные угодья и, конечно, фоновые и техногенные участки региона. Если это возможно, в разных зонах загрязнения следует сравнивать ключи, сходные по ландшафтно-геохимическим условиям и почвенному покрову. На ключевом участке подробно изучают почвенный покров, составляют почвенную карту, проводят сбор материалов для анализа.

Знакомство с ландшафтами, окружающими предприятие, использование фондовых и опубликованных материалов и, наконец, топографические карты позволяют осуществить природное районирование территории. Результатом является карта, на которой выделены ландшафтно-геоморфологические общности. Такое районирование проводится в двух-трех масштабах с разной детализацией разделения территории и размеров контуров в зависимости от сложности рельефа, литологии и геологии, структуры почвенного и растительного покрова.

На топографических картах масштаба 1:100000-200000 хорошо вычленяются горная и предгорная части, подгорные равнины, в той или иной степени всхолмленные и увалистые участки, собственно равнинные, долины рек, депрессии, водоемы и окружающая их территория. В результате дается схема ландшафтно-геоморфологического районирования, охватывающая территорию с радиусом до 50-100 км от источника загрязнения.

На картах масштаба 1:50000-25000 (10000) детальнее расчленяются площади вблизи предприятия по абсолютным и относительным

высотам основных элементов рельефа (холмы, увалы, характер и крутизна склонов, террасы и поймы рек, водоразделы, плоскостные участки, эрозийная расчлененность и др.), учитывается однородность почвенного и растительного покрова.

Ландшафтно-геоморфологическое районирование облегчает составление схем загрязнения и соответствующих карт разного масштаба. Для составления схемы загрязнения почв тяжелым металлом наносят на топографическую карту пункты взятия смешанных образцов. Для каждого элемента используется отдельная основа. Одновременно с составлением схематической карты, используя топографическую основу, строят высотные профили, секущие всю территорию вдоль преобладающих направлений ветров. На профиль наносят местоположение пунктов взятия смешанных проб и содержание в них элементов.

Ниже профили строят графическое изображение изменения содержания загрязняющих веществ в зависимости от расстояния до предприятия. Такой график позволяет уточнить границы контуров, установить фоновое содержание элементов. За фоновое содержание токсикантов в почвах принимают такое их количество, которое обнаруживается в ландшафтах, не подверженных техногенному воздействию и обычно значительно удаленных от предприятия.

На каждый ключевой участок составляют карту загрязнения почв, используя детальные топографические основы. Строят профили, секущие участок вдоль катены, наносят на них все необходимые данные, как указано выше.

Необходимо учитывать, что даже при одинаковых технологии и объеме сельскохозяйственного или промышленного производства существенный отпечаток на скорость поступления, интенсивность загрязнения и топографию распределения поллютантов в почвенном покрове накладывают природные условия зоны, местоположение источника, особенности территории и поступления загрязняющих веществ. Поэтому при полевых исследованиях в конкретном регионе типовые методические рекомендации служат только основой для составления программы проведения работ по контролю загрязнения почв.

На территориях, прилегающих непосредственно к заводу, обогатительной фабрике или руднику, в результате строительства и реконструкций предприятия природный ландшафт нередко нарушен.

На территориях, где почвы используются в сельском хозяйстве или они заняты естественным травяным покровом или древесными

насаждениями, накопление и распределение тяжелых металлов в почвах зависит от влияния многих природных факторов: литологии покровных и почвообразующих пород, рельефа, климата и микроклимата, экспозиции склонов. Почвы сельскохозяйственных ландшафтов имеют зональные признаки, а состав и свойства их тесно связаны с историей развития природного комплекса в результате сельскохозяйственного использования территории.

Полевые исследования и проботбор в природных и сельскохозяйственных ландшафтах проводят в соответствии с рельефом местности, выделяя сопряженные элементарные геохимические ландшафты (ЭГЛ), связанные в единую систему пространственной миграции веществ. Термин ЭГЛ близок к понятиям биогеоценоз и ландшафтная фация и, по Б.Б.Полынову характеризует, определенный элемент рельефа с однородными породами, почвами и растительным покровом.

Элювиальный (автономный, субэразильный) ЭГЛ - это выровненный водораздел (местный, межовражный, междолинный, междуречный и т.п.). Относительно повышенное положение и плакорные условия обуславливают поступление вещества на поверхность территории только из атмосферы. Почвы в зависимости от гидротермического режима в той или иной степени промываются атмосферными осадками. Грунтовые воды залегают глубоко и, как правило, не влияют на почвообразование. Лишь верховодка, удерживаясь на местном водоупоре в пределах почвенно-грунтового слоя, в периоды избыточного увлажнения может вести локально к луговому процессу отлеживания и выпотному водному режиму в сухой период с перемещением легко-растворимых и легковосстанавливаемых минеральных компонентов. В условиях гумидного климата преобладает промывной водный режим. Почвы таких ЭГЛ представлены, главным образом, зональными типами. Однако возможны их сочетания с интразональными почвами при ярко выраженном мезо- и микрорельефе и перераспределении осадков и солей. Ненарушенный растительный покров тоже имеет хорошо выраженные зональные черты.

Транзитный ЭГЛ - склоны повышений и водораздельных пространств при макро- и мезорасчленении территории, склоны к местным депрессиям, небольшим водотокам.

Верхняя часть пологих склонов, прилегающих к водоразделам, еще несет черты элювиальных ландшафтов. Для верхней трети и середины покатых, тем более крутых склонов, характерен смыв (твер-

дый сток), который особенно сильно выражен, если склоны лишены растительного покрова. Эти части склонов можно отнести к трансэлювиальному типу ЭГЛ к выраженным процессам с плоскостной и линейной эрозии почв. Нижняя треть склона, если она имеет меньшие уклоны, то хотя и принимает больше по объему воды, но обычно характеризуется менее смитым почвенным покровом, чем середина склона. При выполаживании склона усиливается промывание почвенно-грунтовой толщи. Здесь откладывается частично твердый сток и территория приобретает аккумулятивные формы. На перегибе склона и переходе его в шлейф еще ярче выражена аккумуляция вещества. Нижнюю треть и шлейф склона относят к трансаккумулятивному ландшафту. ЭГЛ транзитного типа в пределах трансэлювиальной части характеризуется обычно глубоким залеганием грунтовых вод. При однородной материнской породе южные склоны круче северных, сильнее смыты, заняты более южными подтипами и видами зональных почв. Аналогично меняется и растительный покров. Западные и восточные склоны отличаются промежуточным характером почвенного и растительного покрова.

На склонах верховодка может вызвать переувлажнение верхнего слоя почв и развитие бокового внутрипочвенного стока, что существенно влияет на перераспределение вещества в почвенно-грунтовой толще. В нижней части склона уровень грунтовых вод повышается и, если этому благоприятствует залегание пород, в пределах нижней трети и шлейфа склона возможен выход на поверхность грунтового потока, существование постоянных или временных родников, колодезев с хорошим дебетом.

Гидроморфизм почв нарастает к нижней трети склона и шлейфу склона. Аккумуляция здесь твердого стока сопровождается значительным привносом веществ с водораздела и верхней части склона (легкорастворимых солей, если почвы и грунты на водоразделе засолены, железа и марганца в зоне кислых почв, карбонатов в степной зоне).

Аккумулятивные ЭГЛ охватывают прилегающие к склону территории - подгорные равнины, террасы, дельты и поймы рек (притеррасная и центральная части), обширные депрессии на плакорах, долины в горах. Сюда поступает большая часть жидкого и твердого поверхностного и грунтового стоков, приносящих многие вещества. Принято относить такие ЭГЛ к супераквальным, гидроморфным ландшафтам,

хотя часть водного потока и вещества может проходить транзитом в следующий аквальный (субаквальный) ЭГЛ, если пространственная и генетически связанная цепь ландшафтов замыкается водоемом, рекой.

В условиях гидроморфного ландшафта грунтовые и почвенно-грунтовые воды часто смываются и залегают в пределах почвенно-грунтовой толщи. Поймы рек, помимо влияния стоков с водораздела, подвергаются действию разливов.

Конечным этапом миграции вещества служит аквальный (субаквальный) ЭГЛ — дно реки, замкнутого бассейна, моря. Привносимые вещества могут уноситься речными потоками или накапливаться в осадках. Общий поток вещества в геосистеме направлен от водоразделов к склонам и далее вниз по рельефу.

Сельскохозяйственным ландшафтам свойственны в основном все те процессы, которые характерны для природных ЭГЛ, но в отличие от природных биогеоценозов, в агроценозах отчуждение из почвы урожая многих макро- и микроэлементов идет ежегодно. Привнос новых и возврат некоторых веществ осуществляется также с внесением удобрений, ядохимикатов, поливными водами.

Расчленение территории на ЭГЛ позволяет собрать материалы для анализа на содержание тяжелых металлов с учетом тех явлений, которые могут изменить концентрацию ТМ в отдельных компонентах техногенного ландшафта и природной среды. Особенно существенно сказывается на миграции и содержании ТМ в почвах перемещение тонкопылюватой фракции почвы (от 5 до 1 мкм) и ила (частиц меньше 1 мкм), способных прочно сорбировать минеральные и органические вещества и поэтому богатых многими микроэлементами и ТМ. С растениями, фильтрующимися через почвенно-грунтовую толщу, ТМ передвигаются главным образом в составе органокомплексов в следовых количествах; на пути движения почвенных и грунтовых вод встречаются геохимические барьеры: горизонты, богатые стабильным органическим веществом, илом, содержащим тонкодисперсные глинистые минералы с большой емкостью поглощения, карбонаты, гидроксиды железа и алюминия. Ландшафтные особенности аналогично влияют и на перераспределение иных, кроме ТМ, загрязняющих веществ.

При отборе проб для выявления уровня и характера загрязнения почв природных и земель сельскохозяйственных территорий нужно поэтому учитывать особенности ЭГЛ. Рассмотрим это на примерах.

При обследовании горных и речных долин, депрессий на плакоре, балок, оврагов макро- и мезозападин целесообразно приурочить отбор проб из почвенного профиля и сбор смешанных проб почв, растительного покрова и воды, располагая пункты их взятия вдоль склонов, охватывая все элементы рельефа. Если склоны или дно понижения с водотоком (горная или речная долина) служат местом выбросов материалов, загрязняющих почву, пункты расположения площадок отбора проб располагают выше (по долине, склону), затем в местах выбросов и ниже их, на том участке, который может стать местом отложения твердого стока и накопления загрязняющих веществ.

При сочетании горных и предгорных ландшафтов (склоны, шлейфы склонов, подгорные равнины, низменности) для характеристики фонового содержания или загрязнения площадки отбора проб располагают так, чтобы охватить местные водоразделы, склоны, понижения (долины). Для таких территорий характерна довольно частая смена материнских пород и вертикальная поясность растительного покрова и почв, поэтому при отборе проб учитывают все эти изменения.

Водоразделы-склоны-террасы рек-поймы-река - такие сочетания широко распространены во многих регионах. Здесь площадки взятия образцов тоже располагают по направлениям, пересекающим все элементы рельефа принимая во внимание расположение источников загрязнения.

Чтобы достаточно полно оценить закономерности накопления на конкретной территории выпадений загрязняющих веществ необходимо внимательно проследить влияние микрорельефа, растительного покрова природного биоценоза, мохового покрова, подстилки, степного войлока. На аккумуляцию и распределение загрязняющих веществ в почвенном профиле существенно влияет также сельскохозяйственное использование территории (сенокосы, пастбища, богарные или поливные поля, севооборот, культура, система обработки почв).

Глава 4. КОНТРОЛЬ ЗА СОСТОЯНИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Термин "мониторинг" родился в начале 70-х годов. Так называли систему наблюдений за различными элементами природной среды в пространстве и во времени по заранее подготовленной программе. На первом Межправительственном совещании по мониторингу в Кении (1974), созванном Советом управляющих Программы ООН по пробле-

мам окружающей среды (ЮНЕП), были изложены основные цели глобальной системы мониторинга окружающей среды. Особое внимание было уделено контролю изменений в природе, вызываемых ее загрязнением, а также предупреждениями об угрозе здоровью людей, стихийных бедствиях и экологических нарушениях.

Мониторинг антропогенных изменений не требует особых наблюдательных систем, линий телекоммуникаций или центров обработки данных, ибо может войти составной частью в универсальную систему наблюдений за природной средой. Такие системы (гидрометеорологические или метеорологические службы) долгие годы работают во многих странах. Иначе говоря, глобальный мониторинг антропогенных изменений может опираться, например, на Всемирную службу погоды (Израэль и др., 1978).

Глобальная система мониторинга включает организацию национального мониторинга. Такой мониторинг позволит получать оперативную информацию о состоянии биосферы, о степени антропогенного воздействия на природные биогеоценозы и агроценозы конкретных регионов и об источниках антропогенного влияния. При этом главной целью мониторинга является прогноз изменения окружающей среды конкретных регионов. В наиболее общей форме под мониторингом понимают наблюдение (контроль), оценку и прогноз изменения состояния окружающей среды, позволяющие принимать решения на основе получаемых данных и разрабатывать стратегию оптимальных взаимоотношений между природой и обществом (Бурдин, 1985).

Изменения в биосфере, обусловленные антропогенной деятельностью, могут многие годы сказываться на ее состоянии, даже если внешнее воздействие вовсе прекратится. Прогноз позволяет не только наметить меры по улучшению современного состояния биосферы, но и открывает возможность для профилактики — разработке конкретных мер против тех неблагоприятных процессов, результаты которых еще явно не проявились. Как было показано выше, самого серьезного внимания требует регистрация и прогнозирование распространения в воздухе, воде, почвах и живом веществе многих техногенных продуктов: диоксида серы и продуктов его превращения, тяжелых металлов, канцерогенных веществ, в частности бензпирена, нефти и продуктов ее переработки, хлорорганических ядохимикатов.

Выбросы загрязняющих веществ в окружающую среду могут пагубно сказаться на озоновом слое атмосферы, что в свою очередь

отразится на климате. Составление соответствующих прогнозов позволяет выработать рекомендации для корректировки хозяйственной деятельности. Прогноз станет достоверным, если будут учтены распространение загрязняющих веществ, их превращения в среде, влияние на живую и неживую природу. Для этого нужен специальный химический, физико-химический и биологический анализ природных объектов, подвергнутых действию ХЗВ.

В системе глобального мониторинга выделяют наблюдения над загрязнением окружающей среды на импактном (сильное локальное загрязнение), региональном и фоновом уровнях (Герасимов, 1975). Для оценки как современного состояния, так и для прогноза осуществляются наблюдения за биотической частью биосферы (или по Ю.А.Израэлю, геофизический мониторинг) и биотической (биологический мониторинг). Геофизический мониторинг включает наблюдения за загрязнением атмосферы, за изменениями метеорологических и гидрологических показателей, выявление различных антропогенных изменений. Главная задача биологического мониторинга — это выявление изменений в биосфере происходящих в результате воздействий на различные уровни организации живого: молекулярном, клеточном, популяционном, на уровне сообщества. В биологическом мониторинге существенное место занимают наблюдения за происходящими или возможными изменениями наследственных признаков, выявления мутагенных воздействий, наблюдения за жизнедеятельностью легко ранимых популяций — индикаторов загрязнения, например, за лишайниками (или **л и х е н о и н д и к а ц и я**).

Почвенно-химический мониторинг включает контроль за содержанием в почвах и сопредельных средах различных видов загрязняющих веществ, разработку системы показателей загрязнения, прогноз изменения содержания поллютантов в почвах на фоновых и техногенных территориях. Почвенно-химический мониторинг в отношении загрязняющих веществ, проводится на локальном (импактном), глобальном (фоновом) и региональном уровнях (Герасимов, 1975; Мотузова, 1988).

Фоновый мониторинг

На земном шаре еще существуют зоны, где непосредственное антропогенное воздействие на природу почти не проявляется. Био-геохимическое состояние таких зон характеризуется фоновыми уров-

ниями, а территории таких зон называют фоновыми. Для фонового мониторинга большое значение имеют наблюдения за ключевыми компонентами экосистем: хищником, находящимся на вершине трофической пирамиды; доминирующим растением; доминирующим животным; верхним слоем почвы; водными источниками; воздухом. Для изучения фонового (глобального) состояния биосферы пригодны так называемые фоновые, или "базовые" станции, которые организуются в ряде стран, в частности в Советском Союзе, на базе биосферных заповедников. В нашей стране биосферные заповедники созданы в Белоруссии (Березинский заповедник), на Кавказе (Кавказский заповедник), в Туркмении (пустынная биостанция Репетек), в Киргизии (возле оз. Сары-Челек), на Дальнем Востоке (Сихотэ-Алинский заповедник), в Европейской части СССР - Центрально-черноземный заповедник.

Фоновое состояние среды в прошлом можно реконструировать с помощью анализа колец старых или уже погибших деревьев, проб годовых слоев ледников и донных отложений.

Национальный мониторинг

В СССР функционирует Общегосударственная служба наблюдения и контроля загрязнения природной среды, которая по существу и является национальной системой мониторинга. Постоянный контроль за качеством воздуха ведется не менее, чем в 450 городах страны. В воздухе измеряют количество пыли, сажи, сернистого газа, оксидов углерода и азота.

Состояние поверхностных вод нашей страны контролируется по физическим, химическим и гидробиологическим показателям. Возле места сброса сточных вод организуются отборы наблюдений - один выше источника загрязнений, другой - ниже. Такая стационарная сеть состоит более чем из 4000 пунктов, расположенных на 1200 водных объектах. Здесь регулярно следят за температурой и цветом вод, ее минерализованностью, динамикой pH, содержанием кислорода, биогенных веществ, нефтепродуктов, детергентов, фенолов, пестицидов, тяжелых металлов и других вредных примесей.

Не меньшее значение имеет контроль поступления в почву и растения токсических и загрязняющих веществ через атмосферу и сточные воды в виде выбросов промышленного производства, отходов коммунального хозяйства, животноводческих ферм.

Мониторинг почв позволяет оценить остаточные количества ДДТ

и его производных, других пестицидов, загрязнение почв тяжелыми металлами. На 70 станциях ведутся регулярные химические анализы атмосферных осадков. Современное предупреждение о неблагоприятных метеорологических условиях позволяет предпринять конкретные меры по снижению опасного уровня загрязнений (переход на низкосернистое топливо, уменьшение мощности ТЭЦ, ограничение выпуска машин на улицы города и т.п.).

Одной из главных задач мониторинга является выбор приоритетных (или главных) загрязняющих веществ (табл.8), который обуславливается наличием ряда параметров:

1) необходимо учитывать степень токсичности поллютантов, их влияние на биоту и человека;

2) необходимо учитывать масштаб, размеры и состав выбросов ХЗВ в окружающую среду;

3) необходимо сравнивать скорости миграции загрязняющих веществ в почвах и в сопредельных средах (поверхностных и грунтовых водах, воздухе, растениях), а также скорости трансформации в почвах;

4) необходимо использовать современные методы и аппаратуру.

Одно из главных условий эффективности мониторинга - разработка точных данных по уровням предельно допустимых концентраций (ПДК) различных видов токсикантов в растениях, почве, воде, воздухе, включая содержание тяжелых металлов, фторидов, нитратов, биоцидов, нефтепродуктов. Необходима унификация методики сбора проб для определения степени загрязнения почвы, усовершенствования методов анализа почв и растений в этих целях, исследования скорости и путей миграции токсикантов в биогеоценозах и, наконец, усовершенствование единой системы контроля за загрязнением почв сельскохозяйственных и лесных угодий.

Для полной оценки состояния природных сред недостаточен контроль только за содержанием токсикантов в поверхностных горизонтах почв, растениях и поверхностных водах. Необходимо знать пути их миграции области аккумуляции и выноса в биогеоценозах, что дает возможность влиять на эти процессы. С этой целью должны создаваться базовые контрольные станции, хорошо оснащенные оборудованием и инструментальной аналитической аппаратурой. На таких станциях следует изучать баланс веществ в конкретных биогеоценозах, в том числе токсичных веществ. Одни из них могут

Химические загрязняющие вещества, подлежащие
контролю в почвах

Этапы	ХЗВ		
	техногенного происхождения	сельскохозяйственного происхождения	транспортного
I	Бензпирен; ртуть, свинец, кадмий, никель, кобальт, молибден, ванадий, медь, мышьяк, цинк, хром, сурьма, селен, фтор (валовое количество)	Хлорорганические пестициды; ДДТ, ГХЦГ, гексахлорбензол, полихлорпинен, ПХБ	
II	Соединения серы, кислотность почв, формы соединений металлов и неметаллов, нефтепродукты; состояние почвенной биоты	Фосфорорганические пестициды; фозалон, метафос, карбофос, хлорофос, фосфамид. Гербициды: 2,4Д, абразин, симазин, пропазин. Состояние почвенной биоты	Свинец и бензпирен вблизи автомагистралей
III.	Элементарный состав твердых отходов, органические соединения металлов и другие токсичные органические соединения. Физико-химические свойства почв.	Токсичные вещества, поступающие в почву с удобрениями (например, тяжелые металлы)	

быть размещены в специально выбранных заповедниках, другие - в пунктах, подверженных интенсивному загрязнению.

Исследования по программе национального мониторинга охватывают пахотные угодья, луга и пастбища, болота и леса, причем особого внимания требуют почвы таких "легкоранимых" ландшафтов, как тундра, где даже однократное и сравнительно слабое воздействие человека на почвенный и растительный покров вызывает необратимые процессы. Повышенной реактивностью на воздействие человека обладают также почвы горных ландшафтов. В связи с этим крайне важна разработка схем районирования СССР по типам ответных реакций природной среды на механические, химические и другие воздействия хозяйственной деятельности человека. В схемах районирования первостепенное внимание должно быть уделено разнообразию и разноразнообразности почв.

Биоиндикационные исследования

Б и о и н д и к а ц и я - это обнаружение и определение биологически и экологически значимых антропогенных нагрузок на основе реакций на них живых организмов и их сообществ (Криволуцкий, 1987). Использование биоиндикаторов при мониторинге антропогенных загрязнений позволяет обнаружить тенденции и скорость происходящих изменений в окружающей среде и судить о степени опасности химических загрязняющих веществ для живой природы и человека. Неблагоприятные эффекты не являются строго специфическими, разные факторы вызывают зачастую одинаковую реакцию. Экосистемы (или их звенья) наиболее чувствительные к неблагоприятному воздействию антропогенных нагрузок, называются критическими. К критическим звеньям природных экосистем, где аккумулируются загрязняющие вещества и создаются высокие нагрузки на биоту, относятся лесные подстилки, лишайниково-моховые сообщества, степной войлок. К критическим экосистемам относятся хвойные леса, заметно реагирующие на загрязнение; в лиственных лесах в качестве биоиндикаторов можно использовать доминирующие виды травянистых растений: мятлик, вейник, клевер, тысячелистник, полынь (Смирнов и др., 1983).

Так, в Австралии с 1960 г. существует специальная сеть лесной биоиндикации (в том числе лишайноиндикация), предусматривающая мониторинг не только загрязнения воздуха, но и содержания

загрязняющих веществ в древесных растениях, в первую очередь таких элементов, как сера. В ФРГ контроль за выбросами металлов на больших площадях проводят с помощью стандартных растительных индикаторов – райграсса, ели, некоторых сельскохозяйственных культур, а также мхов и лишайников. Наряду с учетом повреждения растений (обесцвечивание, опадение листьев, некрозы) проводятся биохимические и экологические исследования, химические анализы.

В качестве биоиндикаторов можно использовать животных, особенно почвенную фауну, составляющую до 99% биомассы и 95% всех видов, входящих в наземный зооценоз (например, дождевые черви). Главными требованиями при выборе животных биоиндикаторов являются: высокая численность, интенсивный обмен веществ, интенсивное размножение, легкость отбора, чувствительность к изучаемому фактору (Кривоулицкий и др., 1983).

Экологическое нормирование

Накопление избыточных количеств макро- и микроэлементов, органических ядохимикатов и других химических загрязняющих веществ в цепи биологического круговорота может приводить к гибели растений, животных, другим нарушениям экосистемы. Для предотвращения негативных последствий воздействия загрязняющих веществ на отдельные компоненты природной среды необходимо точно знать их предельные уровни, при которых возможна нормальная жизнедеятельность и функционирование организмов. В общем виде, под предельно допустимыми концентрациями (количествами) (ПДК) загрязняющих веществ подразумевается такое их содержание в компонентах природной среды (воздухе, воде, почве), которое не вызывает патологических изменений, аномалий или заболеваний в ходе биологических процессов, а также не приводит к накоплению токсичных элементов в сельскохозяйственных культурах и не может нарушать биологический оптимум для сельскохозяйственных животных и человека.

В настоящее время установлены ПДК большого набора вредных веществ для воздушной среды, интенсивно разрабатываются нормы ПДК для воды и сравнительно недавно начаты исследования по разработке ПДК вредных веществ для почвы.

Под ПДК вещества в воздушной среде понимают такую концентрацию химического соединения, которая при ежедневном воздействии в течение длительного времени на организм человека не вызывает

каких-либо патологических изменений, а также не нарушает биологического оптимума для человека. При установлении ПДК вещества в воздухе рабочей зоны или в воздушном бассейне населенных мест ориентируются на токсикологический показатель вредности или рефлекторную реакцию организма. Это определение не учитывает, однако, влияние загрязняющих веществ на растения, животные и микроорганизмы.

В настоящее время в СССР действуют утвержденные Государственной санитарной инспекцией "ПДК вредных газов, паров и аэрозолей в воздухе рабочей зоны", для 445 загрязняющих веществ и "ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе населенных мест", для 103 загрязняющих веществ, главные из которых приведены в табл.9.

Установление ПДК для воды имеет свои особенности и сложности. В настоящее время за основу установления ПДК взято гигиеническое нормирование, при этом принимают во внимание органолептические свойства воды (запах, вкус, окраску), биохимические процессы минерализации органических веществ в водоемах, дозы (концентрации), при которых современными биохимическими и физиологическими методами не могут быть обнаружены признаки изменения функционального состояния животных. При установлении ПДК вредных веществ в воде ориентируются на их минимальную концентрацию. Предельно допустимые нормы установлены для 420 веществ (табл.10).

В СССР утверждены нормативы ПДК радиоактивных веществ в воде и воздухе (табл.11).

Наиболее сложным является вопрос установления ПДК вредных веществ (биоцидов, нефтепродуктов и тяжелых металлов) для ведущего компонента экосистемы — почвы. С одной стороны, почва является относительно малоподвижной средой по сравнению с атмосферой или поверхностными водами, в которой накопление химических загрязняющих веществ может происходить в течение длительного промежутка времени. С другой стороны, в почве происходит трансформация загрязняющих веществ под влиянием физико-химических и биологических факторов. В ряде случаев возможно установление равновесия между поступлением химических загрязняющих веществ в почву и их разложением (например, загрязнение пестицидами, канцерогенными углеводородами). В почвах достаточно трудно проследить тенденции изменения уровней загрязнения, так как для этого требуются длительные наблюдения. Исключения составляют только некото-

ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе

Вещество	ПДК, мг/м ³	
	максимально-разовая	среднесуточная
Сернистый ангидрид	0,5	0,05
Хлор	0,10	0,03
Сероводород	0,03	0,01
Оксид углерода	3,0	1,0
Сажа (копоть)	0,15	0,05
Фосфорный ангидрид	0,15	0,05
Серная кислота (по молекуле H_2SO_4)	0,3	0,1
Фенол	0,01	0,01
Мышьяк	—	0,003
Свинец	—	0,0007
Ртуть металлическая	—	0,0003
Бензол	1,5	0,8
Бензин (нефтяной)	5,0	1,5
Бутилацетат	0,1	0,1
Метанол	1,5	0,5
Карбофос	0,015	—
Метафос	0,008	—

ные виды пестицидов, способные быстро разлагаться под воздействием внешних факторов (Бобовникова и др., 1980). Влияние химического загрязнения на почвенную биоту осуществляется различными путями и преимущественно косвенным образом: поступление поллютантов из почвы в растения и далее по пищевым цепям, снос в реки, поступление в воздух, а затем в живые организмы вследствие ингаляции. Многообразие возможностей взаимодействия химических загрязняющих веществ с почвой обуславливает сложности нормирования в почве с учетом всех факторов. В настоящее время нормативы содержания поллютантов в почве установлены для сравнительно небольшого набора веществ, преимущественно биоцидов и ПАУ (табл. 12).

Особое значение при разработке нормативов содержания в поч-

Т а б л и ц а 10

ПДК вредных веществ в воде

Вещество	ПДК, мг/л
Бензол	0,5
Нитробензол	0,2
Нитрофенол	0,06
Вольфрам	0,1
Мышьяк	0,05
Никель	0,1
Ртуть	0,005
Свинец	0,1
Сурьма	0,05
Фтор	1,5
Цианиды	0,1
Этилмеркурхлорид	0,001
Бензин	0,1
Керосин	0,1
Нефть	0,1
Карбофос	0,05
Хлорофос	0,05
Циней	0,03
ПАВ	0,5

Т а б л и ц а 11

ПДК радиоактивных веществ в воздухе и воде (кюри/л)

Элемент	Воздух рабочих помещений	Вода открытых водоемов
Уран	0,015	0,05
Фосфор-32	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Сера-35	$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Кобальт-60	$5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Стронций-90	$5 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-10}$

ПДК загрязняющих веществ в почве

Вещество	ПДК, мг/кг воздушно-сухой почвы
ДДТ	1,0
Гексахлорциклопексан	1,0
Линдан	1,0
Полихлорпинен	0,5
Полихлоркамфен	0,5
Севин	0,05
Прометрин	0,5
Хлорофос	0,5
Карбофос	2,0
Хлорамп	0,005
Ртуть	2,1
Бензпирен	+0,02 над фоном

ве химических загрязняющих веществ приходится установлению ПДК тяжелых металлов.

В США при определении допустимого поступления тяжелых металлов при внесении в почву осадков сточных вод учитывают поглощательную способность почвы, которая обуславливается содержанием органического вещества, илстой фракции, полутонких оксидов (табл.13).

В опытах Н.Г.Зирина с сотрудниками (1985) установлено, что дозы тяжелых металлов, приводящие к патологическим изменениям и гибели растений, неодинаковы в почвах различных генетических типов. Содержание металла в почве не должно приводить к загрязнению выращенной на ней растительной продукции выше установленных ПДК. В ФРГ, например, рекомендуются следующие нормы содержания тяжелых металлов в почве (мг/кг) (Klocke A., 1980)

мышьяк	20	ртуть	2
кадмий	3	молибден	5
кобальт	50	никель	50
хром	100	свинец	100

Т а б л и ц а 13

Допустимые нормы ТМ при внесении в почву осадков
сточных вод, кг/га (цит. по Ю.В.Алексееву, 1987)

Элемент	Поглотительная способность, мг-экв/100 г		
	0-5	6-15	15
Кадмий	5	10	20
Хром	125	250	500
Никель	50	100	200
Свинец	500	1000	2000
Цинк	250	500	1000

медь 100

сурьма 5

стронций 10

ванадий 50

олово 50

цинк 300

В СССР для почв разработаны следующие нормативы (мг/кг):

мышьяк 20

хром шестивалентный 0,05

ртуть 2,1

кадмий 5

свинец 20

никель 50

(над фоном)

Унифицированные уровни ПДК загрязняющих веществ в почвах не могут быть установлены. Они неизбежно должны сильно варьировать в зависимости от конкретной обстановки, в том числе от свойств почвы, биоклиматических особенностей природной зоны, вида и сорта возделываемой культуры, системы удобрений и агротехники.

Показатели химического загрязнения

Разработка показателей химического загрязнения является одним из звеньев почвенно-химического мониторинга. По Г.В.Добровольскому, Д.С.Орлову и Л.А.Гришиной (1983) почвенный мониторинг должен основываться на трех группах показателей состояния почв: 1) показатели сезонных изменений; 2) показатели долгосрочных изменений; 3) показатели ранней диагностики развития неблагоприятных изменений свойств почв и почвенных режимов.

При мониторинге тяжелых металлов в почвах необходимо контролировать общее (валовое) содержание их в почвах, содержание кислоторастворимых (или "техногенных"), а также обменных (или извлекаемых ацетатно-аммонийным буферным раствором форм соединений) (Зырин, Садовникова, 1985). При загрязнении почв кислыми осадками, выпадающими на поверхность почв совместно с тяжелыми металлами, обязателен контроль кислотно-основных свойств, показателями которых являются активная и потенциальная кислотности. Кроме того, рекомендуется контролировать ионообменные свойства, показателями которых могут служить содержание гумуса, емкость катионного обмена, величина удельной поверхности, величина буферной способности почв по отношению к загрязняющим веществам (Мотузова, 1988).

При мониторинге нефтяного загрязнения в качестве показателя высоких уровней загрязнения предложено использовать спектральную отражательную способность почв (Орлов и др., 1988). Выявление различий в спектральной отражательной способности незагрязненных и в разной степени загрязненных нефтью почв является первым этапом исследования, на основе которого могут быть найдены диагностические показатели для почв различных типов. Например, для серо-бурых почв Апшеронского полуострова были установлены интервалы нефтяного загрязнения, основанные на величинах интегрального отражения R (%):

почвы	R
незагрязненные	> 27
слабозагрязненные	$27-22$
среднезагрязненные	$22-14$
сильнозагрязненные	≤ 14

Изменение отражательной способности позволяет оперативно оценивать состояние почв в районах добычи, переработки и транспортировки нефти. Достоинством метода является возможность простого и экономически выгодного получения площадных характеристик почв.

Разработка рекомендаций по дистанционному зондированию почв с целью получения достоверной информации о состоянии экосистем, включая данные по почвенному покрову, а также построение долгосрочных прогнозов природопользования на основании этой информа-

ции требуют еще накопления значительного объема экспериментальных данных по зависимости отражательной способности почв различных регионов от содержания и качественного состава нефти и нефтепродуктов.

Быструю предварительную оценку относительной способности почв к детоксикации гербицидов можно получить по величине анти-токсичной, или реградационной способности, предложенной американскими исследователями Айер и Уайльдом (1976). Величина реградационной способности определяется уровнем гумусированности и каталазной активности почв:

$$Pe = 0,01 \cdot G \cdot Ka,$$

где Pe – реградационная способность почвы (условные единицы);
 G – содержание гумуса (%); Ka – каталазная активность почв (O_2 см³/г·мин).

Определение реградационной способности целинной, залежной и пахотной дерново-подзолистых почв, обработанных симазинем, показало, что почвы с высоким исходным уровнем деградационной способности (например, целинная почва под лесополосой) обладают потенциальной способностью к самовосстановлению; применение гербицидов на почвах с низкой реградационной способностью (залежная, пахотная) требует предельной осторожности и должно сопровождаться непременно внесением органических удобрений. При снижении величин реградационной способности до определенных значений во всех почвах наблюдалось ингибирование процесса новообразования гуминовых кислот; в слоях 0–5 и 5–10 см выявлена тесная корреляционная взаимосвязь ($r = 0,92-0,99$) изменения величин реградационной способности под влиянием симазина с содержанием подвижных гуминовых кислот. Восстановление реградационной способности, процесса новообразования гуминовых кислот и других показателей гумусного состояния залежной дерново-подзолистой почвы, обработанной экстремальной дозой симазина (50 кг/га), наблюдалось при внесении в почву органических остатков в виде опада хвойно-широколиственного леса или органических удобрений (навоза с торфом) в количестве 60 т/га; ниже контрольного уровня оставался показатель интенсивности дыхания – на обеих делянках и содержание азота – в варианте с опадом.

Глава 5. НЕГАТИВНЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ И БОРЬБА С НИМИ

В общей проблеме охраны природы и рационального использования природных ресурсов важнейшее место занимает охрана почв от химического загрязнения, рекультивация загрязненных земель. Любой ущерб, наносимый почве – неотъемлемой части биогеоценоза, отрицательно сказывается на всем комплексе природных условий территории. Для почвы существует определенная взаимосвязь между видами химических загрязняющих веществ и пространственно-временными последствиями загрязнения. В случае промышленного загрязнения тяжелыми металлами и бензпиреном, поступающими с газо-пылевыми выбросами, основное накопление токсикантов локализуется в районе действия источника выбросов, на расстоянии от 1–10 до нескольких десятков км. Выбросы автотранспорта обнаруживаются на расстоянии 200–300 до 500 м от автомагистрали. Для выбросов на почву твердых отходов, выливания нефти и нефтепродуктов также характерно локальное загрязнение, до 1–2 км от источника. Вторичное загрязнение почв, связанное с переносом химических загрязняющих веществ с поверхности почв в атмосферу и выпадением на поверхности земли, в сочетании с промышленным загрязнением, является главной причиной регионального и глобального загрязнения почв. Наглядным примером вторичного загрязнения является глобальное загрязнение почв ДДТ и продуктами его разложения, связанное с испарением ДДТ из почвы и переносом в атмосфере (Бобовникова и др., 1980).

Воздействие газо-пылевых выбросов промышленных предприятий, содержащих тяжелые металлы, оксиды серы, азота, другие токсические компоненты, на экосистемы существенно различается в аридных и гумидных зонах, хотя существуют некоторые общие закономерности, независимые от почвенного типа и природной климатической обстановки. К общим закономерностям относится определенное соответствие направления потока газо-пылевых выбросов и выпадения их на поверхность почвы розе ветров для данной местности с учетом рельефа: зоны загрязнения почв поллютантами в какой-то степени повторяют очертания розы ветров, особенно по преобладающим направлениям. Особенности негативного воздействия газо-пылевых выбросов предприятий в аридной и гумидной зонах связаны со своеобразием биоклиматической обстановки, формирующей либо ландшафт аридного

типа с отсутствием вертикальной миграции поллютантов, либо типичный гумидный ландшафт, в котором происходят процессы миграции тяжелых металлов за пределы почвенного профиля, и создается реальная угроза значительного расширения зоны влияния конкретного промышленного предприятия.

С выбросами промышленных предприятий в значительных количествах поступает широкий набор элементов, причем поллютанты не всегда связаны с основной продукцией предприятий, а могут входить в состав примесей. Так, вблизи свинцово-плавильного завода приоритетными загрязнителями, кроме свинца и цинка, могут быть кадмий, медь, ртуть, мышьяк, селен, а около предприятий, выплавляющих алюминий — фтор, мышьяк, бериллий. Значительная часть выбросов предприятий поступает в глобальный круговорот: до 50-60% свинца, цинка, меди и до 90% ртути. Интенсивное действие предприятий часто распространяется на небольшую площадь, что вызывает повышение содержания в воздухе вокруг предприятий многих токсикантов: тяжелых металлов, соединений мышьяка, фтора, оксидов серы, серной кислоты, иногда соляной кислоты, цианидов, причем в концентрациях иногда достигающих и даже превышающих ПДК. Экологические последствия этого разнообразны и не всегда предсказуемы. Гибнет травяной покров, лесные насаждения, установлены факты разрушения почвенного покрова, развития эрозийных процессов, образования глубоких оврагов; сильному загрязнению обычно подвержены почвы террас и поймы. До 30-40% поллютантов из почвы может поступать в грунтовые воды. В экстремально-аридной зоне значительная буферность почв способствует некоторому смягчению негативного воздействия тяжелых металлов, но лишь до определенного предела. С другой стороны, почва служит мощным геохимическим барьером для потока поллютантов, что обусловлено высокой почвенной емкостью поглощения. Расчеты показывают, что черноземы способны только в пахотном горизонте мощностью 0-20 см прочно фиксировать до 40-60 т/га свинца, подзолистые — от 2 до 6 т/га, а почва в целом до 100 т/га, но при этом в самой почве возникает острая токсикологическая ситуация. Другая особенность почвы — способность активно трансформировать поступающие в нее соединения. В этих реакциях принимают участие минеральные и органические компоненты, возможна трансформация биологическим путем. При этом наиболее распространены процессы перехода водорас-

творимых соединений тяжелых металлов в труднорастворимые (оксиды, гидроксиды, соли с низкой величиной произведения растворимости), в состав почвенного поглощающего комплекса; органическое вещество образует с ионами тяжелых металлов комплексные соединения. Взаимодействия металлов с компонентами почвы происходит по типу реакций сорбции, осаждения-растворения, комплексообразования, образования простых солей.

Скорость и направление процессов трансформации зависит от реакции среды, содержания тонкодисперсных частиц, количества гумуса.

Для экологических последствий загрязнения почв тяжелыми металлами существенное значение приобретают величины концентрации и формы нахождения тяжелых металлов в почвенном растворе. Подвижность тяжелых металлов тесно связана с составом жидкой фазы: низкая растворимость оксидов и гидроксидов тяжелых металлов обычно наблюдается в почвах с нейтральной или щелочной реакцией. Напротив, подвижность тяжелых металлов наиболее высока при сильноокислой реакции почвенного раствора, поэтому токсическое влияние тяжелых металлов в сильноокислых таежно-лесных ландшафтах может быть весьма существенным по сравнению с почвами нейтральных или щелочных ландшафтов. Токсичность элементов для растений и живых организмов непосредственно связана с их подвижностью в почвах. Помимо кислотности, на токсичность влияют свойства почв, обуславливающие прочность фиксации поступающих химических загрязняющих веществ; существенное влияние оказывает совместное присутствие различных ионов. Поллютанты представлены набором веществ, которые не только загрязняют почву, но и вызывают изменение ее свойств, что, в свою очередь, создает новые условия, влияющие на судьбу загрязняющих веществ. Например, газо-пылевые выбросы предприятий цветной металлургии часто содержат соединения, подкисляющие или подщелачивающие почву, что влияет на растворимость соединений тяжелых металлов и прочность связи их с почвой.

В районах нефтегазодобычи и нефтедобычи происходит интенсивная трансформация морфологических и физико-химических свойств почв. Глубина изменения свойств почв зависит от продолжительности загрязнения, величины и состава загрязняющих веществ нефти, ландшафтно-геохимических особенностей территории и проявляется

в возрастании pH в щелочную сторону, повышении общего количества углерода в 2-10 раз, количества углеводов в 10-100 раз. Ион натрия внедряется в поглощающий комплекс, достигая 25-35% от суммы поглощенных катионов, возникает специфическое техногенное осолонцевание исходных почв. Существенно меняются морфологические свойства почв: усиливается кутанообразование, происходит изменение цветовых характеристик почвенного профиля в сторону преобладания серо- и темно-коричневых оттенков, ухудшается структура. Конечным результатом нефтяного загрязнения является формирование почвенных ареалов с необычными для зональных условий чертами, зональные типы замещаются техногенными модификациями, усиливается контрастность почвенного покрова (Солнцева, Пиковский, 1980).

Экологические последствия радиоактивного загрязнения представляются, пожалуй, наиболее опасными (табл.14). Радиоактивное загрязнение распространяется на значительные расстояния и является одним из главных поражающих факторов.

Радиоактивные продукты ядерного взрыва, оседаясь из радиоактивного облака по направлению господствующих ветров, образуют устойчивое радиоактивное загрязнение местности на расстоянии до 100-1000 км. Наиболее сильное радиоактивное загрязнение наблюдается при наземных взрывах. Так, при ядерном ударе общей мощностью несколько тысяч мегатонн может образоваться зона с суммарными дозами δ' -излучения более 400-1000 бэр почти на всей территории Европы и средней части Северной Америки. После ядерного взрыва возникают массовые пожары, вследствие которых выделяется значительное количество оксида и диоксида углерода, оксида азота сажи, других аэрозольных частиц, различных газообразных веществ. Значительно возрастает содержание аэрозольных частиц в атмосфере, вследствие чего снижается интенсивность радиации, существенно понижаются температуры, что, в конечном итоге, приводит к заметным изменениям климата. При ядерном взрыве нарушается озоновый слой атмосферы, происходят глобальные нарушения биосферы, существенные сдвиги в функционировании земных и водных экосистем.

Можно выделить следующие основные этапы в реакции почв на техногенное воздействие и эволюции их от естественного состояния до техногенно-нарушенного:

Экологические последствия радиоактивного загрязнения
(по Новикову, 1987).

Основные крупномасштабные эффекты (поражающие факторы)	Возможные экологические последствия
Загрязнение биосферы радиоактивными продуктами	Лучевое (α и β -излучением) поражение экосистем, изменение электрических свойств атмосферы
Загрязнение атмосферы аэрозольными продуктами	Изменение радиационных свойств атмосферы, изменение погоды и климата, ухудшение состояния экосистем из-за уменьшения солнечного излучения
Загрязнение атмосферы различными газообразными веществами (метаном, этиленом)	Изменение радиационных свойств атмосферы, изменение погоды и климата, нарушение озонового слоя
Изменение альбедо земной поверхности	Изменение климата

1) поступление и накопление химических загрязняющих веществ в почву;

2) значительное изменение физических и химических свойств почвы (сдвиги в неблагоприятную сторону pH, изменение емкости катионного обмена, потеря почвенной структуры, гумуса);

3) неблагоприятное воздействие почвенных условий на растительный покров;

4) развитие процессов эрозии, дефляции;

5) полное разрушение и уничтожение почвенных горизонтов;

6) образование "техногенной пустыни".

Конечно, почва обладает значительной буферностью к загрязняющим веществам, но несмотря на протекторные свойства почв, су-

ществуют определенные пределы и уровни техногенного воздействия на окружающую среду, превышение которых приводит к необратимым последствиям. В экстремальных случаях химическое загрязнение проявляется в таком глубоком изменении свойств почвы, что рекультивация возможна только путем создания нового почвенного слоя. Раннее выявление первоначальных реакций экосистемы на стресс химических загрязняющих веществ приобретает решающее значение в условиях глобального загрязнения. Неблагоприятные последствия техногенеза необходимо предусмотреть и предотвратить. Создание ноосферы (по В.И.Вернадскому) – сферы разумного и рационального использования природы человеком – актуальная задача на ближайшие годы.

Рекультивация нарушенных земель

Охрана почв от химических загрязняющих веществ предполагает такие превентивные мероприятия, как правильное хранение токсичных отходов различных производств, снижение выбросов вредных веществ в окружающую среду, создание мало- и безотходных технологий, строгий контроль при использовании пестицидов, разумное, экологически оптимальное применение минеральных и органических удобрений.

Во многих странах большие площади земель разрушаются горно-добывающей промышленностью, при открытом способе добычи полезных ископаемых. На месте плодородных земель возникают обширные просторанства, лишенные растительного покрова и плодородного гумусового горизонта – "техногенные пустыни". Все нарушенные территории подразделяются на две группы: земли с насыпным грунтом (промышленные отходы, отвалы подземных горных разработок) и территории, поврежденные в результате выемки почво-грунта (карьеры, отвалы) (Воронцов, Харитонов, 1977). Восстановление нарушенных территорий проводят в различных целях: для дальнейшего сельскохозяйственного использования в земледелии, садоводстве; под лесные насаждения, под водоемы, жилищное и капитальное строительство. Эффективным способом рекультивации является восстановление нарушенных земель путем посадки древесных пород или выращивания сельскохозяйственных культур на предварительно внесенном плодородном грунте, покрывающем отвалы. Древесные породы подбирают

в зависимости от величины кислотности и механического состава грунта. Перед облесением рекомендуется высевать многолетние травы - люпин и донник белый. Так, на Урале при озеленении тер-риконов и каменистых россыпей используют террасирование, посев злаков и бобовых с внесением торфа, с последующей посадкой вяза, ивы, кизильника. На отвалах фосфоритных разработок выращивают сосну и березу; на отвалах бурого угля - дуб, березу, сосну, белую акацию; при рекультивации гравийных и сланцевых карьеров - березу и сосну.

При загрязнении почв тяжелыми металлами эффективными способами их восстановления являются: известкование, внесение органических веществ (навоз, торф, компосты), химическое осаждение. Известкование снижает подвижность тяжелых металлов, способствуют закреплению их в малоподвижной, недоступной растениям форме. Известкование является наиболее эффективным приемом на кислых почвах. Органическое вещество выступает как хороший сорбент катионов, повышает буферность почв и способствует снижению токсичного действия тяжелых металлов. При химическом осаждении происходит образование труднорастворимых солей, например, ортофосфорной кислоты, угольной кислоты с катионами тяжелых металлов. Такой прием наиболее эффективен при сильном техногенном загрязнении почв, так как для образования труднорастворимого осадка необходима определенная достаточно высокая концентрация иона металла (Алексеев, 1987).

Эффективным способом борьбы с радиоактивным загрязнением является закрепление радионуклидов органическим веществом с образованием нерастворимых комплексов (хелатов). В большинстве почв повышение величины pH, количества обменного калия и кальция способствует сорбции радионуклидов (например, стронций). Глинистые минералы хорошо фиксируют такие радионуклиды, как стронций, цезий (Воронцов, Харитонов, 1977).

Почвы, загрязненные нефтью, нефтепродуктами, канцерогенными углеводородами, характеризуются повышенным содержанием азот-фиксирующих, денитрифицирующих и сульфатредуцирующих микроорганизмов, поэтому один из приемов восстановления таких почв основан на ускорении разложения азота путем внесения органических азотсодержащих удобрений и специфических микроорганизмов. Оптимизация почвенных режимов, создание оптимальных соотношений C:N благоприятствует минерализации нефтяных отходов и сокращает вре-

мня очистки почв от загрязняющих веществ. При очень интенсивном, глубоком загрязнении почв нефтью и нефтепродуктами (особенно в южных районах) рекомендуется удаление нефтенасыщенных горизонтов и их захоронение, с последующим созданием насыпных искусственных плодородных горизонтов.

Для очищения почв от остаточных количеств пестицидов используют целый комплекс мер: внесение активированного угля, снижающего активность нитралина или флуометурона; внесение специальных белковых либо синтетических органических препаратов, поглощающих или способствующих быстрому разложению пестицидов; внесение специфических видов микроорганизмов в почвы, где применялись дифенамид, дикамба и амибен. Для очищения почв от атразина используют посевы кукурузы, сорго, сахарного тростника на фоне высоких доз органических и минеральных удобрений. В настоящее время разработаны математические модели, позволяющие прогнозировать процессы накопления и разложения пестицидов в агроэкосистемах (Рэуца, Кырстя, 1986).

Все работы по охране и рациональному использованию почв и земельных ресурсов основаны на хорошо проработанной схеме перспективного использования земельных фондов страны, с учетом специальных видов природного и хозяйственного планирования, в том числе почвенно-географического, геоботанического, земледельческого. Использование земельных ресурсов суши в перспективе будет все более интенсивным, все в большей мере будет опираться на коренную мелиорацию почв, на развитие орошаемого земледелия и вовлечение в хозяйственное использование болот и заболоченных почв, на быстро возрастающее применение удобрений, химических и биологических средств защиты растений.

Глава 6. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПРИ ДИАГНОСТИКЕ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Методы контроля состояния органического вещества почвы

Природное органическое вещество (ОВ) почвы играет исключительно важную роль в почвенном плодородии, а также в дезактивации и миграционной подвижности загрязняющих веществ (схема 3). Кроме того, в почву поступают разнообразные техногенные ОВ; они и продукты их трансформации и разложения могут накапливаться

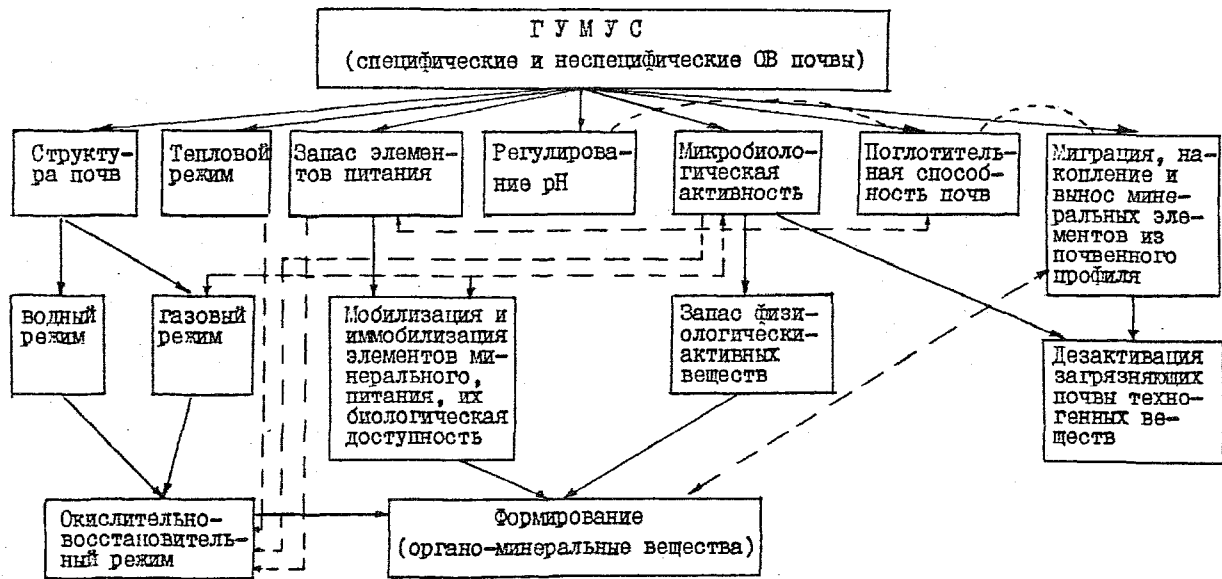


Схема 3. Роль гумуса в генезисе, продуктивности и протекторных свойствах почвы

в почвах и поступать в поверхностные и грунтовые воды. Химическое загрязнение почв влияет на содержание и состав гумуса, на свойства гумусовых веществ, что при неблагоприятных условиях может приводить к снижению уровня плодородия почвы, к нарушениям экологического равновесия в биогеоценозах и формированию техногенных "пустынь". Это обуславливает необходимость контроля и прогнозирования гумусного состояния почв техногенных и сельскохозяйственных ландшафтов. Для этого определяют содержание и запасы гумуса в почве, его профильное распределение, обогащенность азотом, степень гумификации, тип гумуса, его групповой и фракционный состав. Динамика этих показателей во времени характеризует интенсивность и направленность процессов изменения гумусного состояния почв. При необходимости определяют содержание органических токсикантов природного и техногенного происхождения как в почвах, так и в поверхностных и грунтовых водах, содержание и состав элементоорганических комплексов.

Наиболее общая характеристика может быть получена на основе системы показателей гумусного состояния почв (Орлов, Гришина, 1978). Совокупность их характеризует гумусное состояние почвы (табл.15). Эти показатели позволяют понять направленность и темпы гумификации, оценить обеспеченность почв гумусом и азотом, а также качество гумуса, т.е. дать тем самым оценку почвенного плодородия. Для всех показателей указаны градации величин, позволяющие оценить степень выраженности каждого из признаков.

Приведенные в табл.15 пределы величин удобны при сопоставлении широкого ряда зональных почв или почвы целинной и сильно деградированной в результате загрязнения. Для почв близких по свойствам нужна более подробная градация.

При характеристике типов гумуса используют гуматно-фульватное отношение. Границей раздела типов гумуса в обсуждаемой схеме условно принято отношение $C_{гк}:C_{фк}=1$. Отношение > 1 характеризует гуматный тип, подразделяемый на собственно гуматный ($C_{гк}:C_{фк} > 2$) и фульватно-гуматный ($1 < C_{гк}:C_{фк} < 2$); для гуматно-фульватного типа это отношение от 0,5 до 1,0, для фульватного — 0,5.

В целях прогноза возможного изменения гумусного состояния загрязненных почв можно воспользоваться кинетической теорией гумификации (Орлов, 1977), согласно которой понятие "глубина гу-

Показатели гумусного состояния почв

Признак	Уровень, характер признака	Пределы величины
1	2	3
Мощность подстилки, см (для лесных почв)	очень мощная мощная средней мощности маломощная	> 10 5-10 2-5 2
Отношение запасов органического вещества в подстилке и в минеральном профиле	эктоморфное распределение мезоморфное распределение эндоморфное распределение	> I ~ I < I
Содержание гумуса в минеральном профиле почвы, %	очень высокое высокое среднее низкое очень низкое	> 10 6-10 4-6 2-4 < 2
Запасы гумуса (т/га) в слое 0-20 см (0-100 см)	очень высокое высокое среднее низкие очень низкие	200 (600) 150-200 (200-400) 100-150 (400-600) 50-100 (100-200) < 50 (< 100)
Профильное распределение гумуса в метровой минеральной толще	резко убывающее постоянно убывающее равномерное нарастающее бимодальное	- - - - -
Обогащенность гумуса азотом,	очень высокая высокая средняя низкая очень низкая	< 5 5-8 8-II II-IV > IV

1	2	3
Степень гумификации органического вещества ,	очень высокая высокая средняя слабая очень слабая	> 40 40-30 30-20 20-10 < 10
$\frac{C_{гк}}{C_{общ}} \cdot 100\%$		
Тип гумуса, $C_{гк}:C_{фк}$	гуматный фульватно-гуматный гуматно-фульватный фульватный	2 2-1 1-0,5 < 0,5
Содержание "свободных" гуминовых кислот, % к сумме ГК	очень высокое высокое среднее низкое очень низкое	> 80 60-80 40-60 20-40 < 20
Содержание гуминовых кислот, связанных с Ca^{++} , % к сумме ГК	очень высокое высокое среднее низкое очень низкое	> 80 60-80 40-60 20-40 < 20
Оптическая плотность гуминовых кислот, $E_{0,001\% \text{ ГК}}^{465 \text{ нм}, 1 \text{ см}}$	очень высокая средняя низкая очень низкая	> 0,15 0,06-0,08 0,04-0,06 < 0,04

гумификации H отражает кинетику процесса согласно соотношению:
 $H = f(Q; I; t)$, где Q - количество гумифицируемых растительных остатков, I - интенсивность процесса гумификации и t - его продолжительность. Величина $C_{гк}:C_{фк}$ в первом приближении характеризует глубину гумификации H , тогда $H \approx C_{гк}:C_{фк} \approx f(Q; I; t)$.

Приведенное соотношение позволяет глубже понять различия гумусных состояний любых сравниваемых почв. Общий принцип такого сравнения заключается в следующем: все факторы и условия, способствующие усилению биологической активности и увеличиваю-

щие период активной деятельности почвенной биоты, способствуют формированию более гуматного гумуса. Все условия, ограничивающие и ослабляющие деятельность микрофлоры, в том числе поступление загрязняющих веществ, должны вызывать снижение глубины гумификации.

При характеристике гумусных горизонтов автоморфных почв континентальной фации умеренного климата (как целинных, так и пахотных) удобно использовать понятие периода биологической активности (ПБА). Это период, в течение которого создаются благоприятные условия для нормальной вегетации растений, активной микробиологической деятельности. Продолжительность ПБА находится как время, в течение которого температура воздуха устойчиво превышает 10° , а запас продуктивной влаги составляет не менее 1-2%.

Для более детальной характеристики органического вещества почв и выявления его изменений на ранних стадиях загрязнения приходится использовать большой набор методов.

Существенное значение как для понимания процесса гумификации, так и для решения прикладных природоохранных экологических задач имеют методы, использующие радиоактивную метку. Для общих оценок пригоден метод тотального мечения фитомассы радиоуглеродом. Он предусматривает выращивание растений в атмосфере $^{14}\text{CO}_2$, при этом ^{14}C включается в процессы метаболизма и тотально метит углерод фитомассы, которую затем используют в модельных опытах. Метод тотального мечения позволяет выявить генетические связи между различными группами гумуса, миграционные характеристики гумусовых веществ ХЗВ в почвенном профиле.

В другом варианте метода в почву вносят меченные ^{14}C индивидуальными неспецифическими органическими соединениями в том числе ХЗВ, а затем изучается распределение метки в системе порода-вода-почва-растения.

Одним из наиболее важных и наименее изученных вопросов является исследование роли гумусовых веществ в трансформации, миграционной подвижности и биологической доступности химических элементов. Ценная информация по этим вопросам получена в модельных опытах с применением неорганических соединений, меченых радиоизотопами (P, Fe, Zn, S, Hg); изучение динамики распределения метки между фракциями и группами гумусовых веществ, по-

ступления радионуклидов в растения, миграции их в ландшафтах дает важнейшую информацию о судьбе многих ХЗВ.

Этим методом было показано, что многие химические элементы способны образовывать прочные комплексы с низкомолекулярными фракциями гумуса, причем такие элементы, как P, Fe, Hg, Zn, U поступают в растения через корни не только в ионной форме, но и в составе молекул органо-минеральных соединений. Установлено также, что миграционная способность элементов в составе таких комплексов во много раз выше, чем в ионной форме.

Выяснение роли индивидуальных гумусовых соединений в перечисленных выше процессах основано на методах фракционирования и количественного определения.

Рассмотрим возможности в области применения методов контроля состояния органического вещества при оценке химического загрязнения.

Центрифугирование – один из распространенных методов разделения смесей, состоящих из компонентов с разной плотностью, массой и размерами частиц; оно эффективнее фильтрования и отстаивания – методов менее чистых и значительно более длительных. Центрифугирование позволяет разделять вещества, забивающие поры фильтра или портящиеся от соприкосновения с ним.

Электрофорез – метод разделения смесей, основанный на разной подвижности компонентов в электрическом поле. Он характеризуется высокой разрешающей способностью и применяется как в аналитических, так и в препаративных целях.

Высаливание – общедоступный метод для препаративного фракционирования ГК с целью получения препаратов фракций ГК в сравнительно больших количествах, которые часто необходимы при изучении антропогенного влияния на свойства гумуса. Ход фракционирования следующий: к раствору гумата натрия с pH 6 добавляют концентрированный раствор $NaCl$ до 0,4 М/л. Образующуюся взвесь отделяют центрифугированием (1-я фракция) и к раствору снова добавляют $NaCl$, доводя концентрацию до 0,55 М/л и получая новую порцию осадка (2-я фракция), эту операцию повторяют, последовательно увеличивая концентрацию $NaCl$ и доводя ее до 0,7; 0,85; 1,0; 2,0 М/л. Последнюю фракцию осаждают, подкисляя раствор до pH 1–2. Первые две фракции содержат силикаты и органо-минеральные соединения. Последующие фракции сравнительно гомо-

генны. Этим методом можно подвергать фракционированию различные объемы растворов и получать достаточно большие по массе препараты. Приведенные интервалы концентрации NaCl приходится варьировать в зависимости от типа почв.

Вторая группа методов охватывает методы изучения содержания, состава свойств и строения органического вещества почв.

Спектроскопические методы получили быстрое развитие после оригинальных исследований М.И.Кононовой и Н.П.Бельчиковой, выявивших четкую связь между оптическими свойствами ГК и условиями их образования, что позволило разработать эффективные показатели при решении сравнительно-географических и экологических задач. Природа поглощения света ГК и оценка получаемых результатов даны в работе Д.С.Орлова (1974). Спектры поглощения гумусовых веществ в ультрафиолетовой и видимой частях спектра применяют: 1) для сравнительной характеристики гумусовых веществ различного происхождения; 2) как метод изучения особенностей свойств и строения ГК и ФК при различных антропогенных нагрузках; 3) для быстрого количественного определения содержания ГК и ФК в почвах; 4) для количественного определения некоторых компонентов, обнаруживаемых в щелочных и спиртобензольных экстрактах (пигмент Р_g, хлорофилл, некоторые ХЗВ); 5) в экспериментальных работах – для контроля за растворимостью ГК и ФК, условиями их осаждения, образованием соединений с катионами металлов в том числе ТМ и т.д.

Инфракрасные спектры гумусовых веществ существенно отличаются от спектров в видимой и ультрафиолетовой областях. ИК-спектры ГК и ФК характеризуются большим набором полос поглощения, обусловленных присутствием в молекулах изучаемых веществ ряда атомных группировок. Хорошо идентифицируются полосы обусловленные группами CH , CH_2 , CH_3 , OH , COOH , $\text{C}=\text{C}$, NH_2 , $\text{C}=\text{N}$. ИК-спектроскопия применяется и для количественной характеристики вещества, используя такие показатели как пропускание, поглощение, оптическая плотность.

ЭПР-спектрометрия применяется для исследования металлосодержащих комплексных соединений, свободных радикалов, которые были найдены в ГК и позволили получить новые данные о структуре гумусовых веществ.

ЯМР-спектрометрия используется для исследования структуры

молекул, характера сопряжения отдельных фрагментов, исследования ОН-группы на поверхности твердой фазы (в частности, и препаратов ГК), распределение углерода по важнейшим группам (алканы, углеводы, метоксил, карбоксил).

Масс-спектрометрия незаменима при анализе сложных веществ и количественных определений следовых количеств загрязняющих веществ (10^{-6} – 10^{-9} г), например различных углеводородов, включая ПАУ, при идентификации структурных составляющих, особенно в сочетании с газожидкостной хроматографией.

Так как гумусовые кислоты представляют собой высокомолекулярные соединения, то непосредственное исследование их с помощью обычного масс-спектрометрического метода невозможно и используется метод пиролитической масс-спектрометрии. Применение этого метода позволило качественно оценить влияние таких факторов как окультуривание и наличие в почве карбонатов на динамику дегидратации, декарбоксилирования и выделения различных кислородсодержащих структурных фрагментов при пиролизе лигно-фульвоновых кислот, выделенных из близких в генетическом отношении и подвергнутых химическому загрязнению почв.

Хроматографические методы позволяют непосредственно или после предварительной химической деструкции и трансформации определить качественный состав и количественное содержание многих специфических и неспецифических составляющих почвенного гумуса, идентифицировать органические ХЗВ.

При анализе гумусовых веществ наиболее значительные результаты получены с помощью гелевой хроматографии. Метод гель-хроматографии оказался весьма информативным при изучении состава гумусовых кислот, их изменения под влиянием разных доз удобрений, варьировании окислительно-восстановительного режима, различных антропогенных нагрузок. Показано, что изменение условий гумификации отражается на количественном соотношении фракций и характере молекулярно-массового распределения. Особый интерес представляет использование этого метода для идентификации и разделения соединений гумусовых веществ с катионами металлов. Этот способ позволяет в почвенном экстракте отличать свободные ионы металлов и их гидроксокомплексы от комплексных соединений металлов с гумусовыми веществами.

Метод газовой и газожидкостной хроматографии обладает вы-

сокой чувствительностью и разделительной способностью и позволяет количественно анализировать многокомпонентные смеси. Расшифровка результатов хроматографического анализа достаточно проста, а современный газовый хроматограф представляет собой автоматический прибор, требующий от обслуживающего персонала осуществления лишь небольшого числа операций.

Методом газожидкостной хроматографии идентифицировано до 22 моно- и дикарбоновых и ароматических поликарбоновых кислот в продуктах окисления ГК и ФК. Метилирование ГК и ФК позволило подойти также к анализу фенольных структур; общий выход поликарбоновых кислот при этом достигает 20%. Оперативную информацию можно получить при анализе почв методом ГХХ на содержание ХЗВ, например пестицидов, фенолов, углеводов нефти.

Радиоизотопные методы представляют возможность исследовать динамику и химизм многих процессов миграции и трансформации ХЗВ в почвах.

Термические методы используют для изучения структурных особенностей ГВ их изменение под влиянием антропогенных факторов, продуктов взаимодействия ГВ и ХЗВ. Применение термического анализа позволяет оценить термическую стабильность ГК, определить отношение стабильных и малостабильных фрагментов. Термический анализ также позволяет оценить энергии активации отдельных реакций при термической деструкции органического вещества почвы.

Электронно-микроскопическое исследование ГК и продуктов их взаимодействия с тяжелыми металлами применяют с целью наблюдения формы и размеров молекул ГК, однако при подготовке препаратов к анализу в результате высушивания проб образуются, как правило, надмолекулярные структуры - ассоциаты уплощенной округлой формы, что существенно ограничивает возможности метода.

Химические методы. Методами кислотного и щелочного гидролиза удалось отщепить, а затем идентифицировать с помощью хроматографии почти все компоненты, входящие в состав периферической части ГК. Это, главным образом, аминокислоты и моносахариды, и хотя характер их сочленения и происхождения остаются недостаточно ясными, но все же набор структурных фрагментов периферической части ГК достаточно ясен, что в сочетании с определением кислородсодержащих функциональных групп позволяет прог-

нозировать их взаимодействие с ХЗВ. Использование всех выпелечисленных методов при исследовании органических веществ почв, продуктов их взаимодействия с ХЗВ и собственно органических ХЗВ в почвах требует тщательной стандартизации условий эксперимента с предварительным установлением оптимальных параметров работы прибора и перевода органических веществ в стандартное состояние. Только в этом случае можно получить надежные и воспроизводимые результаты. Стандартизации требуют не только методы анализа и извлечения органических веществ из почв, но и способы отбора образцов, общие методологические подходы при решении задач изучения почвенного гумуса при антропогенных нагрузках.

Методы анализа природных вод

Методы анализа, разработанные для поверхностных пресных и соленых вод применимы несомненно и для анализа других водных объектов, в том числе, грунтовых и лизиметрических вод, почвенных растворов и вытяжек.

В табл.16 приводится обобщенная характеристика примесей природных вод, способов очистки и разделения. В работах, посвященных изучению растворимого органического вещества (РОВ) приводятся некоторые схемы разделения РОВ по молекулярным массам, по кислотно-основным свойствам, электрохимическим особенностям. Используются следующие методы концентрирования природных вод:

- 1) вымораживание водных растворов с выделением льда не содержащего органических веществ;
- 2) вакуумное выпаривание при температурах, исключающих денатурацию РОВ;
- 3) лиофильная сушка растворов;
- 4) адсорбционные методы (Варшал и др., 1978, 1979).

Для фракционирования РОВ часто бывает эффективным сочетание сорбции на целлюлозных ионитах и фракционирования на сефадексах. Ионообменные целлюлозы — волокнистые гидрофильные сорбенты, хорошо набухающие в воде. Ионообменные целлюлозы неустойчивы в растворах щелочей и окислителей и вследствие их деструкции в растворе могут появиться полисахариды. Поэтому хроматографирование проводят при постоянных значениях pH.

По сравнению с ионообменными смолами ионообменные целлюлозы хорошо проницаемы даже для очень крупных молекул и активно

**Классификация примесей воды, методов их контроля
и удаления (по Набиванец, 1981)**

Фазовая характери- стика	Гетерогенные системы		Гомогенные системы	
	I	II	III	IV
Группа				
Физико-химическая характеристика	Взвеси	золи и высокомолекулярные соединения	молекулярно-растворимые вещества	вещества диссоциированные на ионы
Размер, см	$10^{-3}-10^{-4}$	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-6}-10^{-7}$	$10^{-7}-10^{-8}$
Характерные представители загрязнений	круглая взвесь, тонкая взвесь, планктон, бактерии	органоминеральные комплексы, гумусовые вещества, вирусы	летучие вещества и газы, органические вещества. Вещества, продуцируемые микроорганизмами	катионы и анионы минеральных и органических соединений
Методы удаления примесей из воды. Механическое разделение	Ультрафильтрация, коагуляция, флотация		<u>Гиперфильтрация</u>	
			десорбция газов и летучих веществ, испарение труднолетучих веществ	перевод ионов в малорастворимые соединения
Методы группового контроля	микроскоп, ультрамикроскоп разделение на фильтрах: бумажных, мембранных седиментационный анализ	электронный микроскоп		электропроводность
		диализ	гиперфильтрационные мембраны	
		релеевское рассеяние	поглощение света в ультрафиолетовой и видимой областях	

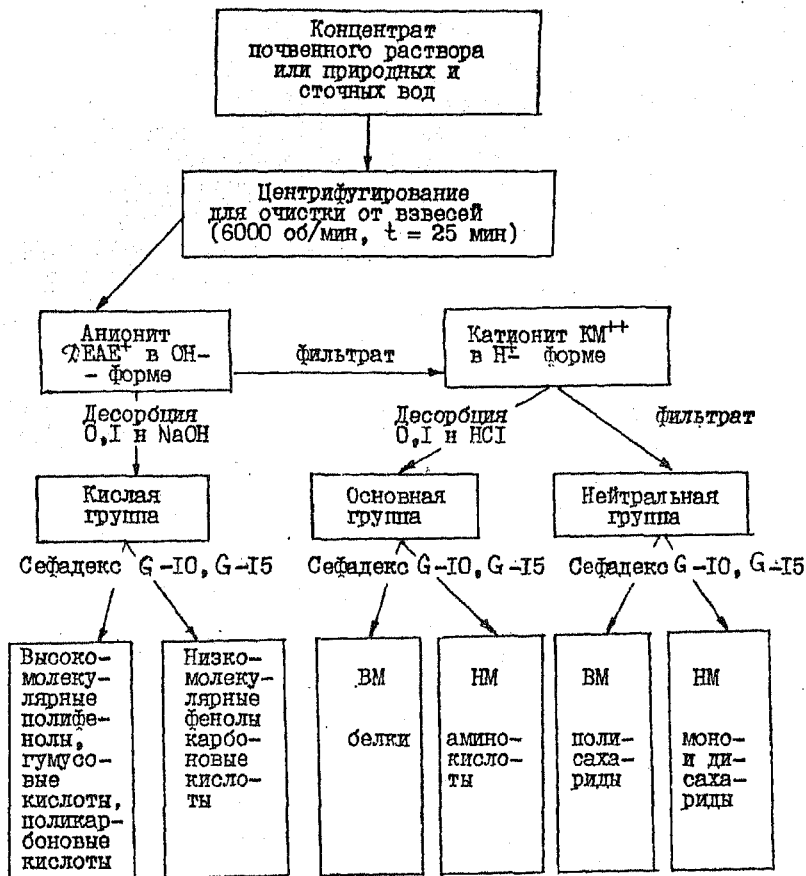
их поглощают. Поглощение гумусовых веществ протекает по механизму молекулярной сорбции. Емкость поглощения тем выше, чем ближе строение матрицы ионита к строению сорбируемого вещества. С ростом степени набухания увеличивается способность ионита поглощать более крупные молекулы. При фильтрации растворов через катионит в Н-форме может происходить осаждение ГК в массе катионита за счет подкисления ионами водорода, вытесняемых катионами минеральных солей.

При рН, характерном для природных вод, катионит сорбирует большинство аминокислот (глицин, аланин, аргинин, гистидин и др.), а анионит поглощает избирательно только кислые аминокислоты — такие, как глутамин и аспарагин. Чисто ионообменный процесс в этих условиях не реализуется и взаимодействие с ионитами протекает по функциональным группам сорбента за счет образования водородных связей. Можно предположить, что сходная картина наблюдается и при сорбции органических веществ других классов, например, ГК и ФК, полифенолов, карбоновых кислот, белков и др.

Дальнейшее разделение веществ каждой из этих групп на фракции с различной величиной молекулярных масс можно осуществить, используя гель-хроматографию.

На схеме 4 представлены возможности анализа растворимого органического вещества почвенных вытяжек и растворов, природных и сточных вод, вод орошения.

Одна из важнейших задач биогеохимии и экологии — исследование процессов формирования химического состава природных, грунтовых и сточных вод и влияния их на развитие и жизнедеятельность водных организмов, как существенных факторов биотенного цикла, связанного с питанием человека и животных при антропогенном загрязнении. В связи с этим возрос интерес к определению отдельных форм элементов и изучению закономерностей перехода одних форм в другие, особенно соединения ряда биометаллов, находящихся в природных водах в микроконцентрации. При таких исследованиях возникает необходимость "дробить" на составные части и без того ничтожные количества микроэлементов, например, при их определении в отдельных фракциях природных и сточных вод, выделяемых методами гель-фильтрации или переноса ионов. Для изучения состава и прочности соединения металлов с комплексообразующими веществами природных вод применяют кинетические методы (расчет устойчи-



+ ΔEAE - диэтиламиноэтилцеллюлоза

++ KM - карбоксиметилцеллюлоза

Схема 4.

ности комплексных соединений), рентгеноструктурные и спектральные радиометрические методы анализа; атомно-флуоресцентную спектроскопию с плазменным источником.

Характер процессов сорбции и вероятного комплексообразования ТМ с органическим веществом зависит от типа почвы, pH, емкости ионного обмена, ионной силы почвенного раствора, концентрации ТМ в почве, конкуренции между отдельными металлами; большое влияние оказывает содержание карбонатов, гидроокисей и других малорастворимых соединений. Основная часть предполагаемых и идентифицированных металлорганических комплексов представлена низко- и высокомолекулярными лигандами (фульвокислот, количество лигандов средне- и высокомолекулярных гуминовых кислот значительно меньше (2-6 раз) (по Варшал и др., 1986).

Методы оценки уровня загрязнения почв тяжелыми металлами

Уровень содержания ТМ в загрязненных почвах может изменяться в весьма широких пределах, поэтому аналитические методы должны обеспечивать определение как следовых, так и высоких концентраций ТМ и характеризоваться аналитической дисперсией, которая в 2-3 раза ниже, чем природная дисперсия элемента в почвах.

Для решения вопросов рекультивации почв и составления долгосрочных программ регулирования почвенного плодородия при детоксикации почвенного покрова необходимо детальное изучение химизма процессов, происходящих в почве между ТМ и ОР как на поверхности, так и по всей толще почвенного профиля. Поэтому важно знать распределение ТМ не только в почве в целом, но и в почвенных компонентах (микроагрегатах, минеральных компонентах, почвенных вытяжках - водных, кислотных и других, а также природных и грунтовых водах и т.д.).

Применение методов ультразвуковой диспергации, центрифугирования, ионообменной и гелевой хроматографии, ультрафиолетовой спектрофотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии в сочетании с традиционными химическими и физическими методами анализа позволяет глубоко и достоверно оценить характер процессов, протекающих при техногенном загрязнении почв.

В настоящее время применяются следующие методы определения ТМ: атомная адсорбция, эмиссионный метод, полярографический метод, рентгенфлуоресцентный метод, радиометрический метод, акти-

вационный анализ.

Наиболее распространен при определении ТМ в почвах и почвенных компонентах атомно-абсорбционный анализ почв и различных вытяжек (например, экстрагирование Zn , Cu , Pb , Cd в 1 н. HNO_3 , которая извлекает из образцов загрязненных почв 70-90% от валового содержания ТМ). Этот метод обладает целым рядом достоинств: хорошая чувствительность, избирательность, высокая производительность, достаточно хорошая воспроизводимость результатов, простота выполнения анализов. Метод позволяет определить до 70 элементов, преимущественно металлов; обеспечивает предел обнаружения многих элементов на уровне $0,1-0,01\text{ мкг/мл}$, что во многих случаях дает возможность анализировать почвы и растения без предварительного концентрирования элементов.

Эмиссионный метод. Метод пламенной фотометрии применяется в основном для определения щелочных и щелочно-земельных элементов, из ТМ чаще всего этим методом определяют рубидий, цезий, стронций. Недостатками пламенно-фотометрического метода являются большая зависимость показаний прибора от температуры пламени, существенное наложение соседних линий спектра, которое составляет около 2,5%, что особенно сказывается, когда концентрации "мешающих" элементов в растворе в несколько раз превосходит концентрацию определяемого элемента.

Возможности эмиссионного метода определения металлов значительно расширились благодаря применению плазмотронов, в которых температура плазмы достигает 10000°K . При такой температуре можно получить эмиссию атомов таких как титан, хром, медь, кобальт, никель, молибден и т.д. Современные плазмотроны позволяют определить до 50 и более элементов с пределом обнаружения от 1 до 100 нг/мл .

Полярграфический метод (электрохимический метод качественного и количественного анализа) позволяет анализировать ионы металлов, многие анионы, неорганические и органические вещества, способные к электрохимическому окислению или восстановлению. Полярграфия дает возможность определить несколько металлов, содержащихся в растворе без предварительного разделения; осуществить большое количество повторных определений из одной и той же пробы. При определении ТМ в растворе прибегают к методам калибровочных кривых, стандартных растворов и добавок.

Рентгенфлуоресцентный метод анализа имеет преимущество перед атомной абсорбцией, пламенной фотометрией и полярографией в том, что не требует растворения пробы перед анализом и дает возможность анализировать один и тот же образец необходимое количество раз. Недостатком этого метода является меньшая чувствительность по сравнению со всеми рассмотренными методами.

Радиометрический метод. Радионуклиды и некоторые ТМ обладают радиоактивностью (например, уран, торий и продукты их распада и деления, а также некоторые лантаниды и рубидий). Для радиометрического определения тяжелых радиоактивных металлов используется многообразная радиометрическая и гамма-спектрометрическая аппаратура. Обычно перед измерением радиоактивности проводят химическую обработку анализируемой пробы, заключающуюся в извлечении анализируемого элемента, его концентрировании. Для определения радиоактивных ТМ готовят специальные эталоны, соответствующие по структуре и химическому составу анализируемым пробам.

При осуществлении радиометрического анализа проб, обладающих разной интенсивностью излучений, необходимо стремиться к одинаковой достоверности результатов.

Активационный анализ используют для определения очень малых количеств ТМ в различных средах – органической и неорганической природы. Для количественного определения ТМ активационным методом используют различную аппаратуру, состоящую из высокоэффективных детекторов, многоканальных анализаторов и ЭВМ. Процесс идентификации радионуклидов, измерения интенсивности их излучения и расчета по этим данным концентрации ТМ в современных приборах полностью автоматизирован.

В настоящее время признание получил нейтронно-активационный анализ, оборудованный портативными генераторами нейтронов, набором автоматизированных процессов облучения, специальных контейнеров для транспортировки облученных образцов, системами измерения уровней излучения и обработки полученных данных на ЭВМ.

Обзор используемых методов в нашей стране и за рубежом свидетельствует о том, что в последние годы все более широко для анализа ТМ в природных объектах и почвах применяются методы нейтронно-активационного анализа, аналитические рентгено-спектральные, прямые атомно-абсорбционные анализы с лазерным атомизатором, комплекс ядерно-физических методов, в том числе ядерно-магнитно-

релаксационный анализ, лазерно-люминесцентные методы определения микроколичеств ТМ, эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой, ионообменная хроматография. Наряду с инструментальными широко используются химические методы анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Почва является универсальным нейтрализатором химических загрязняющих веществ самой различной природы. Но протекторная роль почвы не беспредельна. При глубоком нарушении биоценологических связей, существенных и длительных отклонениях от нормы физико-химических свойств почва теряет способность к самовосстановлению, что в значительной степени ослабляет ее протекторные функции.

При кратковременных или сравнительно длительных, но не очень глубоких отклонениях физико-химических и биологических свойств от нормы, почва, как и любая другая природная система не теряет способности к относительно быстрому самовосстановлению. Вот почему организация четкого контроля за уровнями показателей химического состояния почв, физических и биологических свойств почв является задачей первоочередной важности при решении вопросов охраны почв. Однако четкой системы показателей, позволяющей характеризовать пределы устойчивости почв к различным химическим загрязняющим веществам (в том числе тяжелых металлов, нефтепродуктов, пестицидов, компонентов минеральных удобрений) пока нет. Влияние токсикантов на химические и физические свойства почв, на процесс гумусообразования является недостаточно изученным вопросом. Ответные реакции почв могут варьировать в широких пределах в зависимости от свойств токсикантов, почвенно-климатических особенностей, гумусного и биогенного состояния почв, конкретной экологической обстановки, агротехнических мероприятий.

Рациональное использование природных ресурсов и эффективные меры по охране окружающей среды возможны только на основе знаний законов природы и их разумного применения: от потребительского отношения к природе человек должен перейти к сотрудничеству с ней и соразмерять свою хозяйственную деятельность с возможностями природы. Успешное решение экологических проблем возможно лишь при участии широкого круга специалистов, работающих в различных областях науки и техники.

ЛИТЕРАТУРА

Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л., 1987, 142 с.

Бертокс П., Радд Д. Стратегия защиты окружающей среды от загрязнений. М., 1980. 601 с.

Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. М., 1976. 248 с.

Биомониторинг загрязнений наземных экосистем /Под ред. Р.Шуберта. М., 1988. 350 с.

Бурдин К.С. Основы биологического мониторинга. М., 1985. 158 с.

Варшал Г.М. и др. // Изучение химических форм элементов. ХАХ, 1983, т.38, вып.9. - С.1590-1600.

Влияние промышленных предприятий на окружающую среду / Под ред. Д.А.Кривошукского. М., 1987. 317 с.

Воронцов А.И., Харитонов Н.З. Охрана природы. М., 1977, 406 с.

Герасимов И.П. Научные основы современного мониторинга окружающей среды //Изв. АН СССР, сер.геогр., №3, 1975. - С.13-25.

Гудерман Р. Загрязнение воздушной среды. М., 1979. 171 с.

Дажа Р. Основы экологии. М., 1975.

Добровольский Г.В., Гришина Л.А. Охрана почв. М., 1986. 224 с.

Израэль Ю.А., Гасилина И.К., Ровинский Ф.Я. Мониторинг загрязнения природной среды. Л., 1978. 560 с.

Ковда В.А. Почвенный покров, его улучшение, использование и охрана. М., 1981. 173 с.

Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами /Под ред. Н.Г.Зырина, С.Г.Малахова. М., 1981. 107 с.

Мотузова Г.В. Принципы и методы почвенно-химического мониторинга. М., 1988. 101 с.

Набиванец Б.И., Линник П.К., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. Киев, 1981. 180 с.

- Новиков Ю.В. Охрана окружающей среды. М., 1987. 287с.
- Овчинникова М.Ф. Химия гербицидов в почве. 1987.
- 109 с.
- Орлов Д.С. Химия почв. М., 1985.
- Охрана окружающей среды (справочник). Л., 1978. 560 с.
- Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в географической оболочке. Автореф. докт. диссертации. М., 1987.
- ПДК вредных веществ в воздухе и воде. Л., 1975. 456 с.
- Реуца А., Кирстя И. Борьба с загрязнением почвы. М., 1987. 268 с.
- Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем / Под ред. М.А. Глазовской. М., 1981. 250 с.
- Тихомиров Ф.А. Радиоизотопы в почвоведении. М., 1985.
- Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / Под ред. Н.Г. Зирина, Л.К. Садовниковой. М., 1986.
- Шабал Л.М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде. М., 1973.

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ИСТОЧНИКИ И ПУТИ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ	
ПОЧВ	5
Техногенное загрязнение (промышленное, радио- активное, тяжелыми металлами и неметаллами, кислыми осадками, нефтью и нефтепродуктами, канцерогенными углеводородами).	
Сельскохозяйственное загрязнение (загрязне- ние избытком удобрений, пестицидами).	
Глава 2. МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В БИОГЕОЦЕНОЗЕ	28
Миграция ХЗВ в природных, грунтовых и лизи- метрических водах, почвенных растворах.	
Миграция ХЗВ в почве.	
Глава 3. ПОЧВЕННОЕ КАРТИРОВАНИЕ ТЕРРИТОРИЙ, ПОДВЕР- ЖЕННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ХЗВ	43
Пробостбор объектов природной среды.	
Глава 4. КОНТРОЛЬ ЗА СОСТОЯНИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	52
Почвенно-химический мониторинг	
Фоновый мониторинг	
Национальный мониторинг	
Биоиндикационные исследования	
Показатели химического загрязнения	
Глава 5. НЕГАТИВНЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ХИМИЧЕС- КОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ И БОРЬБА С НИМИ	67
Рекультивация нарушенных земель	
Глава 6. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПРИ ДИАГНОС- ТИКЕ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ	74
Методы контроля состояния органического ве- щества почвы	
Методы анализа природных вод	
Методы оценки уровня загрязнения почв тяже- лыми металлами	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	91
ЛИТЕРАТУРА	92

Учебное издание

Амосова Яна Максимовна, Орлов Дмитрий Сергеевич,

Садовникова Людмила Константиновна

Охрана почв от химического загрязнения

Зав. редакцией Н.М.Глазкова

Редактор Н.А.Жук

Художественный редактор А.Л.Прокошев

Техн. редактор Н.И.Смирнова

Н/К

Подписано в печать 25.04.89

Формат 60х90 1/16 Бумага офсет. № 2

Офсетная печать

Усл. печ. л. 6,0 Уч.-изд. л. 5,50

Тираж 500 экз. Заказ № 2014 Изд. № 1079

Цена 20 коп. Заказное.

Типография ХОСУ Миннефтепрома