

## ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЧВЫ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Г.А. Ступакова, к.б.н., К.Г. Панкратова, к.х.н., Е.Э. Игнатьева, В.И. Щелоков, к.х.н.,  
Т.И. Щиплецова, Д.К. Митрофанов, ВНИИА [yniia@list.ru](mailto:yniia@list.ru)

Содержание тяжелых металлов в почве – один из важнейших показателей в почвенном экологическом мониторинге. Обоснована необходимость разработки новых стандартных образцов состава на основе природной почвы, содержащих подвижные формы тяжелых металлов, типичных для загрязнения сельскохозяйственных земель, в концентрациях, превышающих фоновый уровень, для обеспечения контроля качества измерений содержания тяжелых металлов в почвах в лабораториях АПК.

**Ключевые слова:** стандартный образец почвы, тяжелые металлы, методы измерения тяжелых металлов в почве, ПДК, ОДК, санитарно-гигиенический норматив.

Техногенное накопление тяжелых металлов в почве, начальном звене пищевой цепи, требует самого пристального внимания. При длительном поступлении тяжелых металлов из основных источников загрязнения (заводы, тепловые электростанции, автотранспорт, средства химизации и др.) в почве накапливается значительное их количество, сопоставимое с содержанием в естественных геохимических аномалиях или превышающее их фон в десятки и сотни раз (Кемеровская, Челябинская, Белгородская, Московская, Тульская, Липецкая области и многие другие регионы с высокой степенью развития промышленности). Границы ареала техногенного загрязнения почв тяжелыми металлами с каждым годом увеличиваются на сотни километров.

Для оценки опасности загрязнения проводят санитарный и экологический контроль состояния почв и грунтов, сопоставление с существующими санитарно-гигиеническими нормативами - предельно допустимыми концентрациями (ПДК) и ориентировочно допустимыми концентрациями (ОДК) для почв. При отсутствии ПДК или ОДК производят сравнение измеренных концентраций загрязнителей с фоновыми уровнями, т.е. природными уровнями содержания металлов в почве. Присутствие природных концентраций тяжелых металлов в почве может служить лишь грубым критерием оценки степени загрязнения, поскольку высокая вариабельность этих концентраций в почвенном покрове требует осторожности при использовании их для оценки загрязнения почвы, особенно если они характеризуют большие территории.

ПДК и ОДК металлов в почве ориентированы в основном на валовые [18, 19] и в меньшей степени на подвижные формы [18]. Однако по данным валового содержания элементов в почве сложно предугадать реальный поток избыточных металлов в растения. Для агроэкологического мониторинга состояния земель сельскохозяйственного назначения интерес представляют, прежде всего, подвижные формы металлов в почве.

Действующая нормативно-методическая база по определению тяжелых металлов в почве, охватывает ряд

методов: атомно-абсорбционный [1-9, 15-17]; инверсионной вольтамперометрии [10, 11]; атомно-эмиссионный, с атомизацией в индуктивно-связанной аргонной плазме [12, 17]; фотометрический [13]; рентгенофлуоресцентный [14]. Каждый метод характеризуется своим диапазоном измерений. При этом в ряде методов по определению подвижных форм металлов в почве [7, 15] нижние диапазоны определения некоторых металлов (меди, свинца, цинка) ориентированы не на реальное содержание элементов в почве, а на ПДК (табл. 1).

**1. ПДК, ОДК и фоновое содержание ряда металлов в почвах**

Элемент	ПДК, мг/кг		ОДКс учетом фона и типа почвы, мг/кг	Фоновое содержание в разных типах почвы, мг/кг	
	Валовая форма	Подвижная форма		Валовая форма	Подвижная форма
Медь	55	3,0	33-132 (вал.)	1-100	0,10-15,0
Цинк	100	23	55-220 (вал.)	20-100	0,1-25,0
Марганец	1500	100	1500 (вал.)	100-4000	1,0-170
Свинец	32	6,0	32-130 (вал.)	2,0-20,0	0,4-5,0
Кадмий	-	-	0,5-2,0 (вал.)	0,1-0,5	0,02-0,31

*Примечание.* Величины ПДК регламентированы для всех типов почв, без учета различий между ними.

Во ВНИИ агрохимии разработаны 34 типа отраслевых (ОСО) и 8 Государственных стандартных образцов (ГСО) почвы, охватывающих более 10 методов испытаний металлов в почве, большая часть из которых создана на естественной матрице (табл. 2).

При разработке стандартных образцов (СО) почвы должны быть установлены селективность, пределы количественного определения, рабочие диапазоны, допустимая прецизионность и правильность испытаний на основании данных конкретного метода применительно к конкретному объекту (почве, грунтам). На сегодняшний день база данных стандартных образцов, разрабатываемая во ВНИИ агрохимии, привязана к реальному содержанию элементов в почве, тогда как фактическое состояние нормативных документов на испытания металлов в почве не всегда отвечает указанным требованиям. При большом ассортименте разрабатываемых нами СО почвы, аттестованных на содержание металлов, некоторые методы оказались не обеспечены СО утвержденного типа (см. табл. 2), в которых диапазоны определения тяжелых металлов выходят за диапазоны их содержания в природных почвах, а иногда и за уровни ПДК [7, 8, 12, 15]. В этом случае, несоответствие матрицы стандартных образцов, применяемых для внутрилабораторного контроля, не позволяет лабораториям их использование в ряде методик выполнения измерения массовой доли кислоторастворимых и подвижных форм металлов.

## 2. Обеспеченность стандартными образцами методов определения металлов в почве

№ п/п	Документы, устанавливающие правила и методы исследований (испытаний)	Металл, диапазон измерений, регламентируемый в НД, мг/кг	Металл, диапазон содержания в СО почвы, разработанных во ВНИИ агрохимии, мг/кг
1	ГОСТ Р 50682-94 (подв.)	Марганец, 0-800	Марганец, 9,08-115
2	ГОСТ Р 50683-94 (подв.)	Медь, 0-10	Медь, 0,13-0,45
3	ГОСТ Р 50686-94 (подв.)	Цинк, 0-40	Цинк, 0,41-2,77
4	ГОСТ Р 50684-94 (подв.)	Медь, 0-20	Медь, 0,13-0,45
5	ГОСТ Р 59685-94 (подв.)	Марганец, 0-100	Марганец, 9,08-100
6	ФР.1.31.2012.13573 (кисл., подв.)	Медь: 0,001-25,0; цинк: 0,001-5,0; марганец: 0,005-20,0; кадмий: 0,001-5,0; свинец: 0,001-10,0	Медь: 0,13-25,0; цинк: 0,41-5,0; медь (подв.): 1,0-15,0*; цинк (подв.): 1,20-3,80*; свинец (подв.): 5,8-10,0*; кадмий (подв.): 1,00-3,50*
7	РД 52.18.191-89 (кисл.)	Медь, цинк, свинец: 20- не ограничен кадмий: 1,0- не ограничен	Медь: 20,0-33,8; цинк: 20,5-64,9; кадмий: 4,0-7,4*
8	РД 52.18.289.90 (подв.)	Медь, цинк, марганец, свинец: 20- не ограничен; кадмий: 1,0- не ограничен	Свинец: 20,0-24,1*; кадмий: 1,00-3,50*
9	ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98	Медь: 0,1-100000; цинк: 5,0-500000;	-
10	ПНД Ф 16.1.9-98 (кисл., подв.)	Медь: 3-15; цинк: 23-115; марганец: 60-2000; свинец: 6-30;	-
11	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-02(изд. 2011) (вал.)	Медь: 20-500; цинк: 20-500; марганец: 200-2000; кадмий: 1-100; свинец: 10-500	Медь: 20,0-33,8; цинк: 20,5-64,9; марганец: 300-1068; кадмий: 4,0-7,4*
12	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.63-09 (изд.2014)	Медь: 2,5-4000 (вал., кисл.) 0,5-4000 (подв.); Цинк: 25-40000 (вал., кисл.); 5-40000 (подв.); марганец: 20-40000 (вал.,кисл., подв.); кадмий: 0,1-400 (вал., кисл.); 0,05-400 (подв.); свинец: 2,5-4000 (вал.,кисл.); 1-4000(подв.)	Медь (подв.): 1,0-15,0*; (кисл.) 657-1219*; цинк (кисл.) 470-872*; свинец (подв.) 5,8-24,1; *(кисл.) 1647-3058*; кадмий (подв.): 1,0-3,5*; (кисл.) 4,0-7,4*
13	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.78-13 (подв.)	Медь: 3-100; цинк: 2-20; марганец: 2-60; кадмий: 1-40; свинец: 10-400	-
14	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.46-06 (кисл.)	Медь, цинк: 1,0-300; марганец: 1-500; кадмий: 0,10-20; свинец: 0,5-150	-
15	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.47-06 (подв.)	Медь: 1,0-100; цинк: 1,0-500; марганец: 1-500; кадмий: 0,10-15; свинец: 0,5-50	-
16	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.48-06	Медь, цинк: 1-100; марганец: 50-3000; кадмий: 0,10-20; свинец: 0,5-60	-
17	ПНД Ф 16.1:2.3:3.50-08 (подв.)	Медь: 0,4-100; цинк: 1-100; марганец: 5-100; свинец: 0,5-100; кадмий: 0,2-100	-
18	М-МВИ-80-2008 (кисл., подв.)	Медь: 0,5-1000; марганец: 0,5-5000; кадмий: 0,05-5000; свинец, цинк: 0,5-5000;	Медь: 0,13-25,0; цинк: 0,41-5,0; медь (подв.): 1,0-15,0*; цинк (подв.): 1,20-3,80*; свинец (подв.): 5,8-10,0*; кадмий (подв.): 1,00-3,50*
19	ПНД Ф 16.1.40-03	Медь: 0,1-3,0 (подв.); 1,3-25,0 (кисл.); 0,25-50,0 (вал.); кадмий: 0,1-1,0 (подв.); 0,1-12,5 (кисл.); 0,25-50,0 (вал.); свинец: 0,2-6,0 (подв.); 1,3-25,0 (кисл.); 0,25-50,0 (вал.); цинк: 1,0-10,0 (подв.); 25-1000(кисл.); 50-2000(вал.)	-
20	ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.68-10	Марганец: 100-50000	-

\*СО, разрабатываемые в настоящее время.

Примечание. Формы элементов: вал. – валовые; подв. – подвижные; кисл. – кислоторастворимые.

Крайняя нехватка СО почв, аттестованных на подвижные формы металлов, наблюдается в следующих диапазонах их содержания (мг/кг): меди от 2,0 до 30,0, цинка от 3,0 до 30,0, свинца от 5,0 до 25,0, кадмия от 1,0 до 7,0. Выпуск СО с повышенным содержанием металлов в почве также обусловлен учетом и анализом заявок Испытательных лабораторий АПК, проводящих испытания почв, загрязненных тяжелыми металлами, разными методами. Исследования по метрологическому сопровождению при выполнении измерений массовой доли кислоторастворимых и подвижных форм металлов во ВНИИ агрохимии проводят по следующим направлениям:

- разработка процедуры изготовления СО почв, загрязненных солями тяжелых металлов;
- создание и исследования СО почв с искусственным загрязнением твердофазной матрицы солями тяжелых металлов;
- разработка и исследование СО на основе естественной матрицы (почвы) из зоны техногенного загрязнения.

Разработан новый способ изготовления стандартных образцов почвы, загрязненных тяжелыми металлами. Технический результат оформляют патентом.

В качестве матрицы для изготовления СО с повышенным содержанием металлов использовали дерново-подзолистую среднесуглинистую и серую лесную среднесуглинистую почвы. Пределы аттестованных значений разрабатываемых в настоящее время СО представлены в таблице 2 (обозначены звездочкой). Почвогрунт для разработки прогнозных моделей загрязненных СО на естественной матрице был отобран в селитебной зоне г. Карабаш, Челябинской области. Аттестация СО проведена в 20 аккредитованных Испытательных лабораториях АПК. Результаты её показали, что содержание (мг/кг) меди (657–1219), цинка (470–872), свинца (1647–3058), кадмия (4,0–7,4), никеля (65–120) составляет десятки ПДК.

Таким образом, наряду с разработкой СО почвы, представляющих фоновые содержания металлов в почвах, ВНИИ агрохимии ведет работу по метрологическому обеспечению анализа почв, подвергшихся техногенному загрязнению.

Разработка новых стандартных образцов состава на основе природной почвы, содержащих подвижные формы тяжелых металлов, типичных для загрязнения сельскохозяйственных земель, в концентрациях, превышающих фоновый уровень, а также прогнозных моделей СО на естественной матрице из зон техногенного загрязнения, является своевременным и необходимым условием обеспечения контроля качества измерений содержания тяжелых металлов в почвах в лабораториях АПК.

#### Литература

1. ГОСТ Р 50686-94 «Почвы. Определение подвижных соединений цинка по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИ-НАО». 2. ГОСТ Р 50682-94 «Почвы. Определение подвижных соединений марганца по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИ-НАО». 3. ГОСТ Р 50683-94 «Почвы. Определение подвижных соединений меди и кобальта по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИ-НАО». 4. ГОСТ Р 50684-94 «Почвы. Определение подвижных соединений меди по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИ-НАО». 5. ГОСТ Р 50685-94 «Почвы. Определение подвижных соединений марганца по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИ-НАО». 6. РД 52.18.191-89 «Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом». 7. РД 52.18.289-90 «Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом». 8. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-02 (издание 2011г.) «Методика измерений валового содержания кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии». 9. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.63-09 (изд.2014) «Методика измерений массовой доли ванадия, кадмия, кобальта, марганца, меди, мышьяка, никеля, ртути, свинца, хрома и цинка в пробах почв, грунтов, донных отложений,

осадков сточных вод атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией с использованием атомно-абсорбционных спектрометров модификаций МГА-915, МГА-915М, МГА-915 МД». 10. ПНД Ф 16.1.40-03 «Методика выполнения измерений содержания кадмия, свинца, меди и цинка в почве методом инверсионной вольтамперометрии». 11. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.48-06 «Количественный химический анализ проб почв, тепличных грунтов, илов, донных отложений, сапропелей, твердых отходов. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка, ртути методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА». 12. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.50-08 «Методика выполнения измерений массовых долей подвижных форм металлов (цинка, меди, никеля, марганца, свинца, кадмия, хрома, железа, алюминия, титана, кобальта, мышьяка, ванадия) в почвах, отходах, компостах, кеках, осадках сточных вод атомно-эмиссионным методом с атомизацией в индуктивно-связанной аргонной плазме». 13. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.68-10 «Методика измерений массовой доли марганца в пробах почв, грунтов, донных отложений, илов, отходов производства и потребления фотометрическим методом с персульфатом аммония». 14. ПНД Ф 16.1.9-98 «Определение массовой доли кислоторастворимых, водорастворимых и подвижных форм металлов (хром, ртуть, марганец, кобальт, никель, медь, свинец, цинк) в пробах почвы рентгенофлуоресцентным методом на анализаторе рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном ПРИЗМА-ЭКО». 15. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.78-2013 «Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии». 16. ФР.1.31.2012.13573 «Методика измерений массовых долей токсичных металлов в пробах почв атомно-абсорбционным методом», ОАО «Союзцветметавтоматика», Свидетельство об аттестации № 222.0195/01.00258/2012. 17. М-МВИ 80-2008 «Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной спектроскопии». - Санкт-Петербург, 2008. 18. ГН 2.1.7.2041-06 (с изменениями на 26.06.2017 г.) «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве». 19. ГН 2.1.7.2511-09 «Ориентировочные допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве».

## PROBLEMS IN THE DEVELOPMENT AND APPLICATION OF REFERENCE SOIL SAMPLES CONTAMINATED WITH HEAVY METALS

G.A. Stupakova, K.G. Pankratova, E.E. Ignat'eva, V.I. Shchelokov, T.I. Shchiplitsova, D.K. Mitrofanov  
Pryanishnikov All-Russian Research Institute of Agrochemistry  
ul. Pryanishnikova 31A, Moscow, 127550 Russia E-mail: vniia@list.ru

*Content of heavy metals in the soil is one of the essential parameters controlled in soil ecological monitoring. Need is substantiated for the development of new reference samples of composition on the matrix of natural soil containing mobile heavy metals typical for polluted agricultural lands in concentrations exceeding the background level with a view to ensuring the measuring quality control in agrochemical laboratories determining the content of heavy metals in soils.*

*Keywords: reference soil sample, heavy metals in soils, measuring methods, MPC and PPC of metals in soils, sanitary-hygienic norms.*

УДК 631.95:628.381.1

## ВЛИЯНИЕ ОСАДКА ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД, ИЗВЕСТКОВАНИЯ И ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ТОРФОГУМИНОВОГО УДОБРЕНИЯ НА УРОЖАЙНОСТЬ ОЗИМОЙ РЖИ И ЕЕ МАКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ

В.А. Касатиков, д.с.-х.н., Т.Ю. Анисимова, к.с.-х.н., Н.П. Шабардина, ВНИИОУ, kasv47@yandex.ru;  
В.А. Раскатов, к.б.н., РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, [raskatovv@list.ru](mailto:raskatovv@list.ru)

*Представлены результаты мелкоделяночного и микрополевого опытов по изучению влияния последствий осадки городских сточных вод, известкования и торфогуминового удобрения на урожайность и макроэлементный состав озимой ржи.*

*Ключевые слова: осадок сточных вод, известкование, торфогуминовое удобрение, урожайность, озимая рожь.*

Осадки сточных вод (ОСВ) и бытовые органические отходы являются одними из основных отходов производственной деятельности человека. Ежегодная масса производимых ОСВ при влажности 75% составляет 12,8 млн т. Утилизация осадков сточных вод - решающая

проблема. Использование ОСВ на удобрение в исходном состоянии или в составе компоста - один из приемов его утилизации [1-2].

Существует ряд других направлений использования осадков сточных вод, в том числе для производства органических удобрений на их основе, способствующих решению экологической проблемы.

ОСВ и удобрения на их основе, благодаря высокому содержанию органического вещества, улучшают плодородие почвы и её агрофизические свойства и повышают урожай сельскохозяйственных культур. Внесение ОСВ и компостов на их основе в почву влияет: на агрохимические свойства почв, увеличение запасов органи-