

Література

1. **Наметкин С.С.** Гетероциклические соединения / С.С.Наметкин. — М.: Химия, 1981. — 280 с.
2. **Кнунянц И.Л.** Химия: Энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. — М.: Большая Российская Энциклопедия, 2003. — 972 с.
3. **Зайцев Ю.С.** Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю.Зайцев, Ю.Кочергин, М.Пактер, Р.Кучер. — Киев: Наук. думка, 1990. — 200 с.
4. **Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Григоренко Т.И.** Клеевые композиции на основе модифицированных эпоксидных смол // Пластические массы, 2005. — № 10. — С. 9–16.
5. **Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Кулик Т.А.** Клеи на основе модифицированных каучуками эпоксидных смол // Клеи, герметики, технологии, 2005. — № 12. — С. 5–9.
6. **Кочергин Ю.С., Кулик Т.А., Григоренко Т.И.** Эпоксидные клеи со специального назначения // Клеи, герметики, технологии, 2006 — № 3. — С. 3–7.
7. **Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.** Химическое строение и физические свойства полимеров. — М.: Химия, 1983. — 248 с.
8. **Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В.** Методы измерения механических свойств полимеров. — М.: Химия, 1978. — 336 с.
9. **Кочергин Ю.С.** Исследование ползучести линейных и сетчатых полимеров на основе полиарилатов и эпоксидных полимеров / Ю.С.Кочергин, А.А.Аскадский, С.Н.Салазкин и др. // Высокомолекулярные соединения, 1978. — Сер А. — Т. 20. — № 4. — С. 880–887.
10. **Ли Х., Невилл К.** Справочное руководство по эпоксидным смолам. — М.: Энергия, 1973. — 416 с.
11. **Hartman S.J., Dallado R.P.** Mercaptanes: new dimensions for epoxy coatings // Mol. Paint and Coat, 1987. — V. 77. — № 11. — P. 50–56.
12. **Кочергин Ю.С.** Влияние термообработки на физико-механические и релаксационные свойства модифицированных каучуком эпоксиполимеров / Ю.С. Кочергин, Т.А.Кулик, Ю.С.Зайцев, А.А.Аскадский // Композиционные полимерные материалы, 1986. — Вып. 29. — С. 13–17.

О Пиріков О.В., Лойко Д.П., 2008

УДК 622.766:546.95

Хоботова Э.Б., Уханёва М.И., Скляренко Е.Н., Трофименко Е.В.
(Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПОЧВ ЛЕСОПАРКОВОЙ ЗОНЫ г. ХАРЬКОВА

Определены уровни содержания в незагрязненной почве тяжелых металлов (ТМ): Cu, Cr, Pb, Ni, Cd, Zn, Mn. Исследовано изменение концентраций тяжелых металлов по почвенному профилю. Показано накопление ТМ в поверхностном слое, повышение концентраций ТМ на глубине 40-50 см и 90-100 см. Определение подвижной формы ТМ показало, что наиболее мобильными в почве являются Mn, Cu и Pb. Изучено временное изменение концентраций подвижных форм ТМ и их распределение по почвенному профилю. Отмечено уменьшение концентрации свинца с глубиной.

Вопросы использования почв, загрязненных ТМ, изучены недостаточно. При высоком содержании ТМ в почве существует опасность загрязнения сельскохозяйственных культур. Поступление ионов ТМ в живой организм нарушает процессы метаболизма, угнетает рост и развитие. В сельском хозяйстве это выражается в снижении выхода продукции и ухудшении ее качества. ТМ поступают в организм человека и травоядных животных в основном с растительной пищей [1], поэтому почвенно-агрохимические исследования имеют большое значение. Основные литературные данные по содержанию в почвах ТМ относятся к техногенно загрязненным территориям вблизи промышленных

предприятий [2–9], автострэд [10, 11], либо при внесении осадков сточных вод в почву [12–14]. Имеются данные о подвижности ионов ТМ в различных почвах и об их распределении по профилю почвы [15, 16]. Гораздо меньше сведений о содержании ТМ в незагрязненных почвах, однако знание его имеет большое практическое значение и необходимо для контроля состояния окружающей среды, охраны ее от загрязнения.

Работа выполнена в рамках государственной программы охраны окружающей среды — 4-ое направление научно-исследовательских работ Министерства образования и науки Украины.

Целью работы являлось изучение содержания ТМ и их подвижных форм в незагрязненных почвах. Фоновое количество ТМ может служить отправной точкой при исследовании загрязненных почв, позволяет определить темпы и степень их загрязнения.

Лесопарковая зона г. Харькова является одной из самых чистых зон. Она не граничит с большим количеством промышленных предприятий или с другими источниками загрязнения биосферы. Источниками загрязнения можно считать окружающие лесной массив транспортные магистрали и два промышленных предприятия. Однако пробы почвы отбирались на большом удалении от перечисленных источников, поэтому их влияние можно считать несущественным. Уровень загрязнения почв лесопарка ксенобиотиками техногенного происхождения, в том числе и ТМ, можно принять за фоновый.

В ходе выполнения работы использовались следующие экспериментальные методы. Определялся рН водной вытяжки из почвы с помощью рН-метра — милливольтметра рН-673.

Подвижные формы ТМ определялись при помощи химических соединений, имеющих различную экстрагирующую способность. Были опробованы ацетатно-аммонийный буфер с рН 4,8; 1 Н НСl; 0,02 М ЭДТА + 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; 0,005 М ДТПА + 0,01 М CaCl_2 + 0,1 М ТЭА с рН 7,3. Они значительно отличаются по своей растворяющей способности. В частности, 1 Н НСl извлекает ТМ в несколько раз больше, чем ацетатно-аммонийный буфер [17], причём это расхождение сильнее проявляется для чернозёмных почв, чем для дерново-подзолистых. При использовании экстрагентов предполагается, что они извлекают доступную для растений часть ТМ. Однако наиболее агрессивные (например, 1 Н НСl и 1 Н HNO_3), кроме непосредственно усваиваемой формы, очевидно, извлекают ТМ еще и из ближнего резерва.

Концентрации ТМ определялись атомно-абсорбционным методом.

Пробы почвы отбирались после снятия слоя дерна с глубины до 5 см (поверхностный слой) и с глубины до 100 см (по профилю почвы). Атомно-абсорбционный анализ показал присутствие в почве ТМ в количестве, мг/кг: Cu — 30,2; Cr — 34,8; Pb — 22,5; Ni — 49,8; Cd — 0,14; Zn — 92,8; Mn - 1020,0; рН водной вытяжки равнялся 6,7.

Сравнение с литературными данными для чернозёмных почв [18] показывает, что кислотность почвы соответствует среднестатистической кислотности чернозёмов (6,7), а концентрации обнаруженных металлов отвечают средним значениям или ниже их для Cu, Cr, Ni, Zn и выше для Pb (11,4%), Cd (14,8%), Mn (4,4%). В скобках приведен процент превышения по сравнению со средними значениями. Превышение для Cd в 14,8% нельзя считать большим, так как содержание ТМ в почве определяется их генетическими особенностями. Колебания концентраций ТМ соответствуют межтипным отличиям чернозёмных почв. Даже у близких по генезису почв, пробы которых взяты в разных точках одной местности, данные могут отличаться.

Сравнение с литературными данными [18] показывает, что концентрация Ni практически совпадает с толерантной, а концентрация Mn, скорее всего, превышает её. Более строгий вывод сделать нельзя, потому что толерантное количество для Mn не определено, но наибольшее «нормальное» количество для других видов почв выше: песчаники — 500 мг/кг, суглинки — 800 мг/кг. Верхняя предельная концентрация для Mn — 3000 мг/кг. Для других тяжелых металлов их концентрации попадают в диапазон биологически благоприятных концентраций. Таким образом, можно ожидать отрицательный биологический эффект от суммарного содержания Ni и Mn в рассматриваемой незагрязнённой почве. Для некоторых ТМ верхняя граница биологически благоприятного суммарного содержания лишь немного превышает фоновую. Можно допустить, что для этих данных нет достаточного физиологического обоснования. Получить подобное обоснование трудно, так как в растения из почвы переходит неадекватное суммарному содержанию количество ТМ и для каждого металла — своё. Реакции растений на одно и то же содержание ТМ в почве в зависимости от условий существенно отличаются.

Содержание ТМ по профилю почвенных горизонтов представлено в таблице 1. Наблюдается небольшое перераспределение ТМ по почвенному профилю: накопление ТМ в гумусном слое, повышение концентраций тяжелых металло-ионов (за исключением Ni, Cr) на глубине 40–50 см (горизонт В) и на глубине 90–100 см (горизонт ВС). С увеличением глубины рН водной вытяжки из почвы увеличивается, то есть реакция почвы становится более щелочной.

Таблица 1. Распределение ТМ по профилю почвы лесопарковой зоны

Глубина, см	рН	Ионы тяжелых металлов, мг/кг сухой почвы						
		Cu	Cr	Pb	Ni	Cd	Zn	Mn
0–5	6,7	30,2	74,8	22,5	49,8	0,14	92,8	1020,0
5–10	6,8	30,9	79,6	20,1	54,2	0,09	74,9	978,5
40–50	7,4	28,6	79,0	19,8	53,1	0,04	72,6	574,5
90–100	7,4	38,7	154,4	20,4	98,8	0,06	66,7	812,4

Для выявления подвижной формы ТМ использовали ацетатно-аммонийный буфер с ЭДТА: 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + 0,02 М ЭДТА. Литературные данные [15, 16] свидетельствуют о значительных расхождениях в количестве подвижной формы одного и того же металла в почвах определенных регионов. Причиной расхождения являются генетические особенности почв, специфика гранулометрических составов, уровень содержания гумуса, кислотность почвы. По этим причинам почвы одного региона и могут отличаться друг от друга. Расхождения между минимальным и максимальным количеством подвижной формы могут составлять до одного порядка. Представление о подвижности ТМ почвы лесопарковой зоны г. Харькова дают данные таблицы 2 (глубина 0–5 см).

Таблица 2. Содержание подвижной формы ТМ в почве лесопарковой зоны г. Харькова

Показатель	Ион						
	Cu	Cr	Pb	Ni	Cd	Zn	Mn
Концентрация, мг/кг сухой почвы	2,5	–	0,56	–	0,003	0,51	128,5
Процент от суммарной концентрации	8,2	–	2,5	–	2,1	0,55	12,6

Для двух металлов Cr и Ni содержание подвижной формы определить не удалось. Причины могут быть следующими: или подвижная форма составляет очень малый процент от суммарного содержания металла, то есть Cr и Ni хорошо

закомплексованы в почве; или имеющиеся экстрагирующие буферы не подходят для извлечения данных ионов металлов.

Из полученных данных ясно, что наиболее мобильными в почве являются Mn, Cu и Pb. Данные для Pb очень ценные, потому что в литературе мало сведений о присутствии в почве подвижной формы свинца. Неравномерное распределение подвижной формы ТМ в почве представлено данными таблицы 3.

Таблица 3. Содержание подвижной формы тяжелых металлов по глубине почвы лесопарковой зоны г. Харькова

Глубина, см	Ионы тяжелых металлов, мг/кг сухой почвы				
	Cu	Pb	Cd	Zn	Mn
0–5	2,5 (8,2)	0,56 (2,5)	0,003 (2,1)	0,51 (0,55)	128,5 (12,6)
5–10	3,7 (12,3)	0,6 (2,7)	0,002 (1,43)	0,45 (0,48)	74,3 (7,3)
40–50	1,7 (5,6)	0,48 (2,1)	0,002 (1,43)	0,35 (0,38)	66,2 (6,5)
90–100	1,1 (3,6)	0,36 (1,6)	0,001 (0,71)	0,28 (0,3)	37,8 (3,7)

*В скобках указан процент подвижной формы тяжелых металлов от их суммарного содержания в почве.

В гумусном слое почвы достаточно высокое содержание подвижной формы ТМ. Литературные данные [19] также отмечают высокую миграционную способность ионов металлов в черноземных почвах. Подобное явление было зарегистрировано не только для ТМ, являющихся микроэлементами, но и для Pb и Cd, физиологическая необходимость которых для растений не доказана.

Содержание в почве подвижной формы ТМ изменялось во времени. На протяжении весеннего паводка оно увеличивалось в среднем в 3,4 раза. Концентрация ТМ на глубине почвы 5–10 см, мг/кг сухой почвы: Cu — 15,5; Pb — 1,86; Cd — 0,01; Zn — 1,26; Mn — 133,7.

Загрязнение почвы свинцом было гораздо выше вблизи автомагистрали. Уровни загрязнения по профилю почвы приведены в таблице 4.

Таблица 4. Уровень загрязнения свинцом по профилю почвы

Глубина, см	Концентрация, мг/кг сухой почвы
0–5	224,1
5–10	208,8
40–50	196,2
90–100	97,0

Отмечается уменьшение концентрации свинца с глубиной, что характерно для техногенно загрязненных территорий. Содержание подвижной формы (глубина 5–10 см) было выше, чем фоновое — 74,3 мг/кг (37%). Это объясняется тем, что большая часть техногенно внесенных в почву ТМ соединяются с сульфокислотами почвы, а не сосредотачиваются в минеральной ее части [14, 20].

Полученные данные можно использовать как базовые для мониторинга загрязнения почв, как отправную точку при оценке техногенного уровня загрязнения территорий.

Литература

1. Environmental Geochemistry and Health // Ed. **S. Bowie, I. Thornton**. — Boston; Lancaster: Reidel Publishing Company, 1984. — 140 p.
2. **Звонарев Б. А., Зырин Н. Г.** Закономерности распределения ртути в почвах вблизи источника загрязнения // Почвоведение, 1981. — № 4. — С. 32–39.

3. **Серебренникова Л. Н., Обухов А. И., Решетников С. И., Горбатов В. С.** Содержание и распределение тяжелых металлов в почвах техногенных ландшафтов // Почвоведение, 1982. — № 12. — С. 71–76.
4. **Маханько Э. П., Малахов С. Г., Вертинская Г. К.** Опыт исследования загрязнения почв металлами вокруг металлургических предприятий // Тр. ин-та эксперимент. метеорол. — М.: Гидрометеоздат, 1985. — Вып. 13 (128). — С. 50–59.
5. **Первунина Р. И., Зырин Н. Г., Малахов С. Г.** Показатели загрязнения системы почва – сельскохозяйственные растения кадмием // Тр. ин-та эксперимент. метеорол. — М.: Гидрометеоздат, 1987. — Вып. 14 (129). — С. 60–65.
6. **Davis B. E.** Trace element pollution // Applied Soil Trace Elements. — N.Y.: John Wiley and Sons, 1980. — P. 287–352.
7. **Matthews H., Thornton I.** Seasonal and species variation in the content of cadmium and associated metals in pasture plants at Shipham // Plant and Soil., 1982. — Vol. 66. — N 2. — P. 181–193.
8. **Гармаш Г. А.** Закономерности накопления и распределения тяжелых металлов в почвах, находящихся в зоне воздействия металлургических предприятий // Почвоведение, 1985. — № 2. — С. 27–32.
9. **Дончева А. В., Казаков Л. К., Калуцков В. Н.** Оценка поступления тяжелых металлов в ландшафт // Химия в сел. хоз-ве, 1982. — № 3. — С. 8–10.
10. **Берзиня Д. Ж., Берзиня А. Я., Калвина Л. К., Шарковский П. А.** Диагностика загрязнённости биогеоценозов выбросами автотранспорта // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева, 1983. — Вып. 35. — С. 41–45.
11. **Савельева Л. Е.** К оценке уровней содержания свинца в почвах техногенных ландшафтов // Тяжелые металлы в окружающей среде. — М.: Изд-во МГУ, 1980. — С. 63–68.
12. **Лурье Н. Ю.** Влияние техногенных выбросов металлургических предприятий на структуру микробных ценозов южных черноземов // Химия в сел. хоз-ве, 1985. — № 6. — С. 52–54.
13. **Chang A. C., Page A. L., Warneke J. E.** Accumulation of cadmium and zinc in barley grown on sludge treated soils // J. Environment. Quality, 1983. — Vol. 12. — N 3. — P. 391–397.
14. **Williams D. E., Vlamsis J., Pukite A. H., Corey J. E.** Metal movement in sludge-amended soils // Soil Sci., 1987. — Vol. 143. — N 2. — P. 124–131.
15. **Ильин В. Б., Степанова М. Д.** Относительные показатели загрязнения в системе почва – растение // Агрохимия, 1979. — № 11. — С. 61–67.
16. **Алексеев Ю. В.** Тяжелые металлы в почвах и растениях. — Л.: Агропромиздат, 1987. — 142 с.
17. **Горбатов В. С., Зырин Н. Г.** О выборе экстрагента для вытеснения из почв обменных катионов тяжелых металлов // Вест. МГУ. Сер. почвовед., 1987. — № 2. — С. 22–26.
18. **Temmerman L. O., Hoenig M., Scokart P. O.** Determination of «normal» levels and upper limit values of trace elements in soils // Z. Pflanzenemahr. und Bodenkunde, 1984. — Bd. 147. — P. 687–694.
19. **Mortensen J. L.** Complexing of metals by soil organic matter // Soil Sci. Soc. Proceedings, 1963. — Vol. 27. — N 2. — P. 179–186.
20. **Ильин В. Б.** Тяжелые металлы в почвах Западной Сибири // Агрохимия, 1987. — № 11. — С. 87–94.

Обоботова Э.Б., Уханева М.И., Скляренко Е.Н., Трофименко Е.В., 2008

УДК 666.3: 666.9.022.3

Гайворонский В.Ф., Посторонко А.И. (Украинская инженерно-педагогическая академия)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ВАЛКОВОЙ ДРОБИЛКИ ПРИ ДРОБЛЕНИИ ВЫСОКОТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследован режим работы валковой дробилки при дроблении высокотвердых материалов. Установлено, что наиболее эффективно дробилка работает при $n \approx 60$ об/мин, дроблении материала с $\varnothing 0,015-0,016$ м и коэффициенте трения $f = 0,40$.