



**МАТЕРИАЛЫ
Всероссийской
научной конференции**

**«ХИМИЧЕСКОЕ
И БИОЛОГИЧЕСКОЕ
ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ»**

Пушино * 2018

Российская академия наук
Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения
Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина
Общество почвоведов имени В.В. Докучаева

МАТЕРИАЛЫ
ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«ХИМИЧЕСКОЕ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ
ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ»
(Пушино, 18–22 июня 2018 г.)

Пушино
2018

УДК 631.4
ББК 20.18
Х46

Материалы Всероссийской научной конференции «ХИМИЧЕСКОЕ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ» / Товарищество научных изданий КМК. – Пушкино: 2018. – 272 с.

Сборник «Химическое и биологическое загрязнение почв» содержит материалы одноименной Всероссийской конференции, организованной в г. Пушкино 18-22 июня 2018 г. в рамках деятельности Комиссии по химии почв Общества почвоведения им. В.В. Докучаева и в соответствии с действующей государственной программой Российской Федерации "Охрана окружающей среды".

В сборнике представлены материалы по важнейшим проблемам антропогенного загрязнения почв: источникам загрязняющих веществ, их природе, локализации, трансформации и миграция в почвах и сопредельных средах; почвенному экологическому мониторингу и нормированию загрязняющих веществ в почвах; ремедиации и использованию и загрязненных почв; влиянию поллютантов на химические, физические и биологические свойства почв и методам их исследования. Сборник будет полезен широкому кругу ученых и практиков, связанных с охраной окружающей среды, а также студентам, аспирантам и преподавателям естественно-научных специальностей высших учебных заведений.



*Публикация осуществлена при поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований (грант № 18-04-20027)*

Рекомендовано к изданию Ученым советом ИФХиБПП РАН

Ответственные редакторы
чл.-корр. РАН А.О. Алексеев
д.б.н., проф. Д.Л. Пинский

Редакционная коллегия
проф. В.Н. Башкин, к.б.н. Т.В. Алексеева, к.б.н. Г.К. Васильева,
к.б.н. Т.В. Пампура, к.г.н. И.В. Припутина, к.б.н. С.Н. Удальцов

ISBN 978-5-907099-10-4

© Институт физико-химических и биологических
проблем почвоведения РАН, 2018
© КМК Scientific Press Ltd., 2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема охраны биосферы от загрязнения различными поллютантами в последние десятилетия остаётся одной из наиболее актуальных. Постоянно возрастает внимание к загрязнению почв, так как почва является незаменимым компонентом биосферы и играет ключевую роль в перераспределении вещества и энергии между основными геосферами, образующими биосферу. В биосфере почва выполняет множество функций. Одной из них является протекторная функция. Ее значение постоянно возрастает в связи с прогрессивно растущим загрязнением окружающей среды антропогенными выбросами. Около 95% загрязняющих веществ, поступающих в окружающую среду из антропогенных источников, аккумулируется почвой, где они трансформируются в малоподвижные и малотоксичные формы или разлагаются до простых соединений. Помимо поддержания ресурсов плодородия и органического углерода почва контролирует качество водных ресурсов, являясь природным фильтром, осуществляет трансформацию форм биогенных элементов, обеспечивает биоразнообразие животного, растительного и микробного мира и регулирует эмиссию и сток парниковых газов в атмосферу. Все эти критически необходимые для жизни биосферы функции осуществляются в тончайшем почвенном слое и испытывают возрастающее воздействие от антропогенных нагрузок. Для России почва является важнейшим и богатейшим ничем невозполнимым природным ресурсом, который может и должен полностью обеспечивать ее продовольственную и сырьевую потребность. Учитывая, что с почвой связано 99% всей биомассы Земли и более 92% известных генетически разных видов живых существ, защита почв от химического и биологического загрязнения имеет прямую связь с сохранением биоразнообразия на Земле, а значит, устойчивого развития экосистем и биосферы в целом.

Деградация земельных ресурсов, в том числе от загрязнения, которую иногда называют «тихой смертью» планеты, приводит к снижению биосферных функций почвы. Она теряет плодородие и становится токсичной, а прогрессивно нарастающее загрязнение почв не только нарушает естественный круговорот вещества и энергии, но разрушает защитные свойства самой почвы. Поэтому важнейшей задачей является снижение негативного эффекта, возникающего в результате антропогенного загрязнения почвы. В России в настоящее время отсутствует тотальное техногенное загрязнение территории. Однако локальное загрязнение импактных зон достигает очень высоких значений и требует принятия серьезных мер по их ремедиации.

Ассортимент загрязняющих почву веществ чрезвычайно широк. Это соединения тяжелых металлов и металлоидов, нефть и нефтепродукты, биоциды различного назначения и химические удобрения, радиоактивные изотопы и разнообразные промышленные химические соединения. Наибольшее беспокойство, конечно, вызывают соединения тяжелых металлов, радиоактивных веществ и стойкие органические поллютанты, включая нефть и нефтепродукты.

Основные направления научных исследований, связанных с проблемой загрязнения почв, включают: почвенный экологический мониторинг загрязненных территорий, нормирование загрязняющих веществ в почвах, миграция загрязняющих веществ в почвах и из почв в сопредельные среды, снижение токсичности и ремедиация загрязненных почв, методы исследования загрязненных почв. Все эти исследования проводятся в нашей стране и за рубежом. Однако в них зачастую отсутствует системность и внутренняя координация, что снижает совокупный эффект проводимых исследований.

Настоящая конференция в значительной степени продолжает и возрождает традиции II и III Международных конференций «Современные проблемы загрязнения почв», успешно проводившихся в МГУ им. М.В. Ломоносова в 2007 и 2010 годах. Одной из целей настоящей конференции является знакомство участников с реальным состоянием современных исследований в области антропогенного загрязнения почв, выявление наиболее «горячих» вопросов, координация усилий по решению выявленных проблем.

Оргкомитет выражает благодарность ФАНО России, а также Российскому фонду фундаментальных исследований (грант №18-04-20027) за финансовую поддержку конференции «Химическое и биологическое загрязнение почв».

д.б.н., профессор Д.Л. Пинский,
чл.-корр. РАН А.О. Алексеев

Раздел I
**ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ИХ ПРИРОДА, ЛОКАЛИЗАЦИЯ,
ТРАНСФОРМАЦИЯ И МИГРАЦИЯ В ПОЧВАХ И СОПРЕДЕЛЬНЫХ СРЕДАХ**

**ПРОБЛЕМА СНЕГОВЫХ ПОЛИГОНОВ В ГОРОДАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ РОССИИ
(НА ПРИМЕРЕ СНЕГОСВАЛКИ Г. ЧЕБОКСАРЫ ЧУВАШСКОЙ РЕСПУБЛИКИ)**

В.А. Алексеева, И.Н. Михайлова, О.В. Яковлева

МБОУ «Лицей № 44»; ООО «Центр комплексных изысканий», Чебоксары; oleum8352@mail.ru

Актуальность исследования. В зимнее время загрязненный снег с дорог вывозят на снеговые полигоны, или снегосвалки. Загрязнения от таящего снега поступают в почву, поверхностные и подземные воды. Однако, несмотря на очевидные минусы, снегосвалки остаются основными местами складирования снега в большинстве городов. Мы задались вопросом, на самом ли деле негативное воздействие таящего снега распространяется на почву и далее на растения, или почва в состоянии переработать значительные загрязнения.

Для г. Чебоксары эта проблема также актуальна, поскольку в городе действует основная снегосвалка в Новоожном районе и вспомогательная по ул. Б. Хмельницкого. Со снегосвалок загрязнения поступают в реки Кукшум и Трусиха [1].

Цель исследования: выявить загрязнение почвы со снегосвалки г. Чебоксары с помощью тест-растений, фенотипов клевера ползучего и геоботанических площадок и предложить метод решения проблемы утилизации снега с дорог.

Материал и методика. Мы выращивали тест-растения кресс-салат и горох маш на трех вариантах почв: опытный – со снегосвалки, условный контроль – с дворовой территории, контроль – из городского леса (по три повторности в каждом варианте). С интервалом в три дня измеряли длину корня, стебля и листа [2]. В летний сезон 2017 г. изучали фенотипы клевера ползучего по 11 фенотипам [3]. Растительный покров на снегосвалке и сопредельной территории изучали по методике Браун-Бланке [4].

Результаты. Растения, выращенные на почве снегосвалки, более угнетены по сравнению с растениями, выращенными на почвах из леса и жилой зоны. У кресс-салата это четко прослеживается по длине корня, у гороха маш – по длине корня и стебля. Ближе к концу эксперимента растения на почве со снегосвалки оказались слабыми и вялыми, стебель гнулся [5].

На снегосвалке выявлено 3 фена клевера, из них всего 2 листа без рисунка (фенотип без рисунка считается условно чистым, показывает участки с минимальной антропогенной нагрузкой). Фен 3 имеет больше белого рисунка, чем фен 6, и является индикатором более загрязненной почвы. На снегосвалке фена 3 в 4,4 раза больше, чем фена 6. В лесу и во дворе не обнаружено фенов, указывающих на сильное загрязнение почвы (9, 11, 7, 3). Преобладает фен 1, который является индикатором чистой почвы. По сравнению со снегосвалкой его 48 и 39 раз больше соответственно. Следовательно, почва на снегосвалке загрязнена в большей степени, чем в лесу и во дворе. По индексу соотношения фенов почва в лесу и во дворе относится к категории «очень чистая», на снегосвалке – «очень загрязненная» [6].

Микрорельеф площадки на снегосвалке неровный, имеются уступы, ямы, выемки, бугры. Это связано с тем, что на снегосвалку заезжает тяжелая техника и сваливает плотный снег. Подстилка на снегосвалке почти отсутствует, а на соседнем участке ее в 3 раза больше, т.к. там более развит травянистый ярус. Антропогенное воздействие на снегосвалке выражается в большом количестве мусора – им занято около 1/5 площадки. Судя по составу, весь этот мусор привезли на снегосвалку вместе со снегом. Это говорит о том, что дороги г. Чебоксары плохо очищаются от мусора. Травянистый ярус растительности на снегосвалке занимает всего 30% площади по проективному покрытию, тогда как на соседней территории – 88%, что почти в 3 раза больше. На снегосвалке выявлено 7 видов травянистых растений из 4 семейств и 1 вид – подрост дерева. На соседней (контрольной) территории выявлено 22 вида травянистых растений и 1 вид дерева (подрост). Травы относятся к 9 семействам, что в 2,25 раза больше, чем на снегосвалке. 70% территории снегосвалки занято солью, которой посыпают дороги зимой.

Выводы и предложения. Наши результаты доказывают, что снегосвалка на незащищенной почве – экологически неприемлемое решение утилизации снега. Она загрязняет почву и растения.

Для утилизации снега мы предлагаем внедрять снеготаялки, или снегоплавильные установки. Они бывают мобильные и стационарные. Производительность мобильных снеготаялок – до 25 м³/час. Производительность стационарных снеготаялок неограничена и зависит от площади. Эксплуатационные затраты в среднем 50–100 р./куб.м снега. Подобные установки уже имеются в Москве, Санкт-Петербурге, Новосибирске, Тюмени, Екатеринбургe, Саратове, Новокузнецке, а также в Канаде, США, странах Скандинавии.

На наш взгляд, мобильные снеготаялки для г. Чебоксары более эффективны. Их можно закупать поэтапно, размещать у дорог, талую воду сливать в ливневую канализацию.

Результаты могут быть применимы в большинстве городов северной и центральной России.

Литература

1. Постановление администрации г. Чебоксары № 2950 от 01.11.2016 г. «О содержании территории города в зимний период 2016-2017 годов».
2. Голополова Т. В. Биоиндикация как метод определения степени загрязнения окружающей природной среды // Тез. докл. XIII Междунар. н.-тех. конф. 2000. С. 64-66.
3. Опекунова М. Г. Биоиндикация загрязнений. СПб.: СПбГУ, 2004. 266 с.
4. Миркин Б. М., Наумова Л. Г. Метод классификации растительности по Браун-Бланке в России // Журнал общей биологии. – 2009. – Том 70. – № 1. – Стр. 66–77.
5. Михайлова И.Н., Алексеева В.А. Определение загрязненности почвы на снегосвалке г. Чебоксары методом биоиндикации // Природные и социальные экосистемы. Матер. междунар. науч.-практ. конф. – Чебоксары, 2017. – С. 110-115.
6. Алексеева В.А., Михайлова И.Н. Изучение загрязненности почвы снегосвалки г. Чебоксары по фенотипам клевера ползучего // Закономерности и тенденции инновационного развития общества. Сборник научных трудов по матер. 10-ой Междунар. науч.-практ. конф. – Магнитогорск, 2018. – С. 176-179.

ВЛИЯНИЕ ФОСФАТОВ КАЛИЯ НА ПОГЛОЩЕНИЕ МЕДИ ПОЧВОЙ¹

Н.Ю. Барсова, В.А. Киселева, Г.В. Мотузова, М.М. Карпухин

Факультет почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва; nat.bars@mail.ru

Внесение фосфатов в почвы, загрязненные тяжелыми металлами (ТМ), имеет место при ремедиации таких почв с целью внесения фосфора как элемента питания для растений, снижению биодоступности ТМ, уменьшению миграции ТМ в природные воды. Часто фосфаты используют как добавку к гуминовым препаратам, биоуглям. Иммунизация ТМ в основном наблюдается на кислых почвах (Chen et al., 2007; Cao et al., 2008; Pérez-Novo et al., 2009; Li et al., 2016). Основные ее механизмы – это растворение фосфата с последующими реакциями ТМ-Р, включая поверхностную адсорбцию, комплексообразование и образование стабильных минералов или диффузию в мезопоры и макропоры компонентов Р, что приводит к превращению растворимых форм ТМ в менее растворимые (Tiberg et al., 2013). Однако некоторые исследователи отмечают мобилизацию металлов при внесении фосфатов (Park et al., 2011; Парубец и др., 2012). Эффект зависит от свойств почвы (рН, содержание органического вещества и растворимых солей), металла и формы внесения фосфора (Volan et al., 2014; Valipour et al., 2016).

Целью данной работы было оценить влияние гидрофосфата калия на поглощение меди в почве.

Объекты и методы исследования. Для модельного опыта была приготовлена органоминеральная смесь из легкосуглинистого горизонта ЕL дерново-подзолистой почвы, отмытого песка и торфа в объемных соотношениях 1:1:1. Такая смесь является аналогом верхнего слоя (RAT) технозема, который создают при рекультивации загрязненных почв. Содержание углерода в этой смеси составило 3,5%, актуальная кислотность – 6,49 и ЕКОстад – 11,6 смоль (+)/кг. Навески почвы массой 600 г инкубировали неделю с дистиллированной водой (Контроль) и с раствором гидрофосфата калия с рН 7,25 (Р 7,25) и с рН 4,56 (Р 4,56). Фосфаты вносили из расчета 3,8 г на кг почвы. Такая доза фосфатов, например, вносится с гуминовым препаратом «Экстра». После инкубации и высушивания образцы почвы просеивали через сито 1 мм. И далее с ними проводили модельный опыт по поглощению меди. Для этого использовали две разные исходные концентрации меди 50 и 250 мкг/мл, приготовленные из $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Соотношение почва : раствор – 3 г : 30 мл, суточное настаивание при температуре 25°C. Раствор с концентрацией меди 50 мг/л был приготовлен с двумя значениями рН – с первоначальным рН 5,65 и с таким же, как у раствора меди 250 мг/л (5,15), который получали подкислением. В отфильтрованных равновесных растворах определяли общую концентрацию Си методом атомно-абсорбционной спектроскопии (в химико-аналитическом центре факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова), рН, содержание углерода методом Тюрина с фотометрическим окончанием, содержание фосфатов фотометрическим методом (с молибденовой синью).

Результаты и обсуждение. Поглотительная способность созданной органоминеральной смеси по отношению к меди высокая: 99% вносимой меди оказывается в твердой фазе при исходной концентрации металла 50 мг/л и 90% – при 250 мг/л (табл. 1). Увеличение поглощения меди при внесении фосфата наблюдается только для варианта с высокой нагрузкой по металлу и при внесении нейтрального раствора гидрофосфата калия. При исходной концентрации меди 50 мг/л наблюдается противоположный эффект – снижение величины поглощения Си почвой при внесении в нее K_2HPO_4 .

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-05-00755).

Таблица 1. Показатели поглощения меди почвой

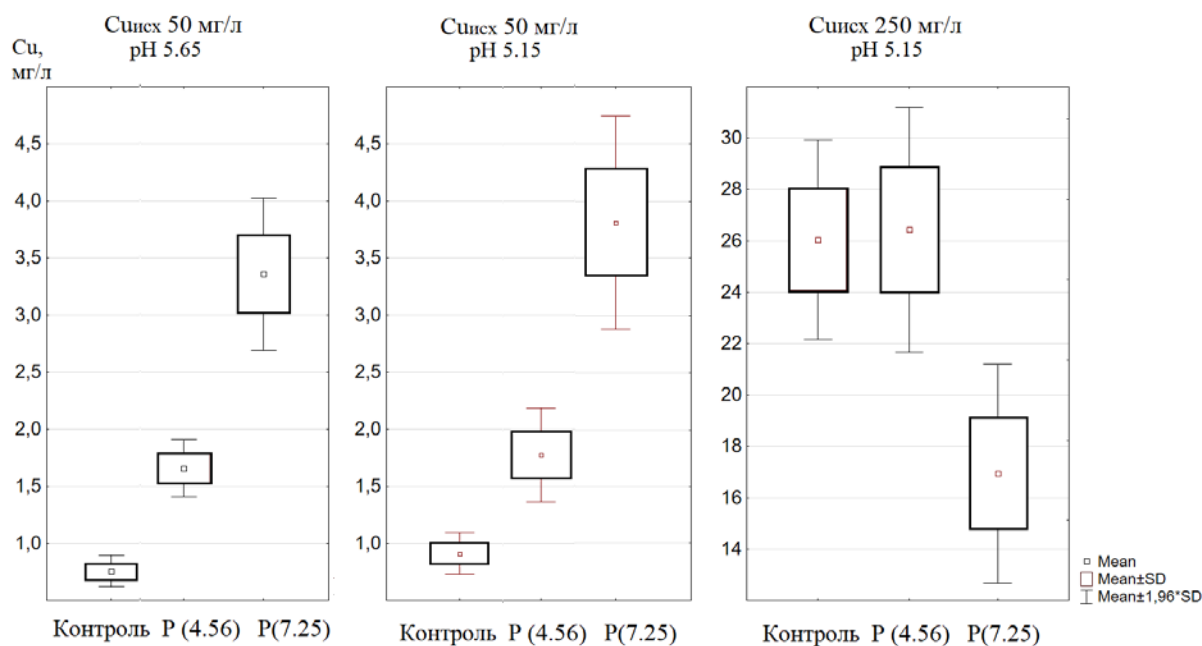
| Исходный раствор | Вариант опыта | Количество поглощенной меди, мг/кг | Степень поглощения, % |
|------------------|---------------|------------------------------------|-----------------------|
| Cu 50 (pH 5,65) | Контроль | 487,8 ± 0,7 | 99 |
| | P(7,25) | 466,6 ± 5,2 | 95 |
| | P(4,56) | 478,8 ± 1,3 | 97 |
| Cu 50 (pH 5,15) | Контроль | 486,3 ± 0,9 | 99 |
| | P(7,25) | 467,7 ± 2,5 | 96 |
| | P(4,56) | 478,0 ± 2,4 | 97 |
| Cu 250 (pH 5,15) | Контроль | 2315,7 ± 3,0 | 90 |
| | P(7,25) | 2347,5 ± 1,6 | 92 |
| | P(4,56) | 2312,7 ± 2,4 | 90 |

Несмотря на то, что в равновесном растворе остается от 1 до 10% меди, именно показатели жидкой фазы более чувствительны к изменениям. На рисунке представлены диаграммы «коробочка с усиками», построенные для равновесной концентрации меди в программе Statistica 10. При исходной концентрации металла 50 мг/л доверительные интервалы контрольного варианта расходятся с вариантами с внесением гидрофосфата калия. При внесении K_2HPO_4 в виде нейтрального раствора концентрация меди увеличивается почти в четыре раза, а в виде кислого раствора – в два раза.

Чем обусловлен противоположный эффект влияния внесенных фосфатов на поглощение меди при разных исходных концентрациях металла?

Важным фактором, влияющим на поглощение меди, являются кислотно-основные условия равновесных растворов. При исходной концентрации меди 50 мг/л величина pH равновесных растворов изменяется в диапазоне от 6,22 до 5,83. При данных уровнях pH органическое вещество оказывается достаточно растворимым. Добавление K_2HPO_4 способствует его экстракции. Содержание органического углерода Сор_г в равновесных растворах варианта P(7,25) достигает 90 мг/л, что в три раза больше, чем в контрольном варианте (табл. 2). Это способствует удержанию меди в растворе в виде органо-минеральных комплексов, что и снижает величину поглощения. Понижение pH исходных растворов на 0,50 единицы (для концентрации меди 50 мг/л) снижает pH равновесных растворов не более чем на 0,1–0,3 единицы. Поэтому значительных изменений в пределах одной исходной концентрации меди 50, но с разными уровнями pH, не оказалось.

Увеличение нагрузки по металлу в пять раз привело к значительному снижению уровня pH равновесных растворов, из-за вытеснения протонов при поглощении меди. Количество Сор_г в равновесных растворах во всех вариантах опыта резко уменьшается (возрастает поглощение анионов твердой фазой почвы, коагуляция). В таких условиях внесение фосфатов работает на увеличение поглощения меди почвой за счет вышеуказанных механизмов (Tiberg et al., 2013).



Содержание меди в равновесных растворах при поглощении Cu почвой.

Таблица 2. Характеристика равновесных растворов при поглощении Cu почвой

| Исходный раствор | Вариант опыта | pH | C _{орг} , мг/л | PO ₄ ³⁻ , мг/л | Cu _{общ} , мг/л |
|------------------|---------------|-------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| Cu 50 (pH 5,65) | Контроль | 6,22 ± 0,10 | 34,05 ± 1,03 | 0,09 ± 0,01 | 0,76 ± 0,07 |
| | P(7,25) | 6,18 ± 0,04 | 91,30 ± 2,06 | 89,80 ± 2,21 | 2,95 ± 0,26 |
| | P(4,56) | 5,77 ± 0,04 | 58,20 ± 1,96 | 91,4 ± 3,80 | 1,66 ± 0,13 |
| Cu 50 (pH 5,15) | Контроль | 5,88 ± 0,15 | 26,42 ± 1,78 | 0,07 ± 0,01 | 0,90 ± 0,07 |
| | P(7,25) | 6,09 ± 0,03 | 86,05 ± 3,05 | 81,48 ± 2,94 | 2,14 ± 0,21 |
| | P(4,56) | 5,66 ± 0,03 | 51,23 ± 1,63 | 58,0 ± 9,10 | 1,74 ± 0,24 |
| Cu 250 (pH 5,15) | Контроль | 4,98 ± 0,05 | 18,75 ± 0,64 | <0,01 | 25,63 ± 2,70 |
| | P(7,25) | 4,98 ± 0,40 | 30,15 ± 1,52 | 91,92 ± 1,47 | 17,00 ± 2,24 |
| | P(4,56) | 4,75 ± 0,03 | 25,06 ± 1,15 | 61,9 ± 5,20 | 26,43 ± 2,44 |

Заключение. Внесение фосфатов в виде солей щелочных металлов в слабокислые и нейтральные почвы, загрязненные ТМ, с достаточным содержанием органических веществ, может увеличивать миграцию ТМ из них в сопредельные среды.

Литература

- Парубец Ю.С., Карпова Е.А., Ермаков А.А., Шохин В.А. Влияние фосфорных удобрений на состояние цинка и меди в системе "загрязненная почва – растения". Проблемы агрохимии и экологии. 2012, 3: 9–14.
- Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R. and et al. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – to mobilize or to immobilize? Journal of Hazardous Materials, 2014, 266: 141–166.
- Cao X., Ma L., Singh S., Zhou Q. Phosphate-induced lead immobilization from different lead minerals in soils under varying pH conditions. Environmental Pollution, 2008, 152: 184–192.
- Chen, S. Xu M., Ma Y., Yan J. Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil, Ecotoxicol. Environ. Saf. 2007, 67: 278–285.
- Li Z., Huang B., Huang J. and et al. Influence of different phosphates on adsorption and leaching of Cu and Zn in red soil. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2016, 26: 536–543.
- Park J., Bolan N., Megharaj M., Naidu R. Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils [J]. Science of the Total Environment, 2011, 409: 853–860.
- Pérez-Novo C., Bermúdez-Couso A., López-Periago E., and et al. The effect of phosphate on the sorption of copper by acid soils. Geoderma. 2009, 150: 166–170.
- Tiberg C., Sjostedt C., Persson I., Gustafsson P. Phosphate effects on copper(II) and lead(II) sorption to ferrihydrite. Geochimica et Cosmochimica Acta. 2013, 120: 140–157.
- Valipour, M., Shahbazi, K., Khanmirzaei, A., Chemical immobilization of lead, cadmium, copper, and nickel in contaminated soils by phosphate amendments. CLEAN – Soil, Air, Water. 2016, 44: 572–578.

ДИНАМИКА ТРАНСФОРМАЦИИ ЛЕГКО- И ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ Zn (II) В ЧЕРНОЗЕМЕ ОБЫКНОВЕННОМ¹

Т.В. Бауэр*, Т.М. Минкина*, Д.Л. Пинский**

*Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону; bauertatyana@mail.ru

**Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пущино; pinsky43@mail.ru

В последние годы большое внимание уделяется загрязнению почв тяжелыми металлами (ТМ), которые в избыточном количестве проявляют себя как наиболее опасные токсиканты. Эффективный контроль за состоянием, миграцией и биодоступностью ТМ в почвах невозможен без понимания механизмов трансформации техногенных соединений металлов. В основном биодоступность ТМ уменьшается с увеличением времени пребывания в почве (Kumpiene et al., 2008). Такой эффект времени связан с реакциями между ионами металлов и почвами, которые в основном включают комплексообразование, адсорбцию и осаждение ионов металлов на поверхности почвенных частиц или диффузию в мезо- и микропоры почвы. Ключевую роль в трансформационных процессах играет химический состав поступающих соединений ТМ. Как правило, ТМ находятся в почве в форме легко- и труднорастворимых соединений, которые, очевидно, представляют различную экологическую опасность для окружающей среды. Легкорастворимые соединения ТМ при поступлении в почву сразу начинают активно взаимо-

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 16-14-10217.

действовать с почвенными компонентами. Труднорастворимые соединения, представленные в основном оксидами металлов, в процессе трансформации неизбежно подвергаются растворению, время которого может составлять от полугода до десятков лет (Bauer et al., 2018).

Целью данной работы является изучение трансформации Zn в черноземе обыкновенном при загрязнении нитратами и оксидами металла в условиях многолетнего модельного эксперимента.

Объекты и методы исследования. Для проведения исследований отбирался верхний (0–20 см) слой почвы целинного участка, представленный черноземом обыкновенным тяжелосуглинистым на лессовидных суглинках (Ростовская область, Октябрьский район). Исследуемая почва характеризуется следующими физическими и химическими свойствами: Сорг – 3,7%; pH – 7,3; ЕКО – 37,1 смоль (экв)/кг; обменные катионы (смоль (экв)/кг): Ca^{2+} – 31,0, Mg^{2+} – 4,5; $CaCO_3$ – 0,1%; физическая глина – 53,1%, ил – 32,4%.

Для изучения динамики трансформации техногенных соединений Zn в черноземе обыкновенном был поставлен многолетний модельный эксперимент. Непосредственно перед закладкой опыта образцы почвы были высушены, корни растений и крупные включения удалены. Навески почвы массой по 1 кг помещали в пластиковые сосуды, на дне которых был размещен керамзитовый дренажный слой. Затем в сосуды раздельно вносили нитраты и оксиды металла в виде сухих солей в дозе 2000 мг/кг и тщательно перемешивали с почвой. Выбор данной дозы внесения Zn обусловлен тем, что она соответствует встречающемуся уровню загрязнения почв вблизи химических предприятий и предприятий по добыче и переработке руд цветных металлов (Huang, 2014). Применение такой дозы металла позволяет выявить механизмы его трансформации в почве.

Инкубация почвы проходила при комнатной температуре и естественном освещении в течение пяти лет. На протяжении всего эксперимента после высыхания почвы (через каждые 7–10 суток) проводился полив дистиллированной водой до наименьшей (полевой) влагоемкости. Ежегодно сухую почву снова измельчали, просеивали через сито с диаметром ячеек 1 мм и определяли в образцах подвижные формы Zn.

Определение общего содержания Zn в почве проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе «Спектроскан МАКС-GV». Подвижные формы Zn были определены тремя параллельными вытяжками, характеризующие непрочно связанные соединения металла в почве (Minkina et al., 2018): 1 н. ацетатно-аммонийный буфер (ААБ) с pH 4,8, извлекающий обменные формы металла; 1% ЭДТА в ААБ с pH 4,8, извлекающий обменные и комплексные формы и 1 н. HCl, извлекающий кислоторастворимые формы. По разнице между содержанием металла в вытяжке смешанного реагента и ААБ определялось количество комплексных соединений. Количество специфически сорбированных соединений находили по разнице между содержанием элемента в вытяжке HCl и ААБ. Анализ содержания Zn в вытяжках проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Повторность выполненных анализов трехкратная.

Результаты и их обсуждение. Общее содержание Zn в верхнем (0–20 см) слое чернозема обыкновенного составляет 83 мг/кг. Главной особенностью является низкая подвижность Zn в исследуемой почве, на долю непрочно связанных форм приходится не более 13% от общего содержания металла (рис. 1). Распределение Zn в составе непрочно связанных соединений подчиняется следующей закономерности: специфически сорбированные > комплексные > обменные (таблица). Общее содержание, а

Динамика непрочно связанных соединений Zn в черноземе обыкновенном в течение пяти лет после внесения нитрата и оксида металла, мг/кг

| Непрочно связанные соединения | 1-й год | 2-й год | 3-й год | 4-й год | 5-й год |
|---------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Контроль (без внесения) | | | | | |
| Обменные | 0,3 ± 0,1 | 0,3 ± 0,08 | 0,2 ± 0,07 | 0,2 ± 0,04 | 0,3 ± 0,1 |
| Комплексные | 0,4 ± 0,1 | 0,3 ± 0,05 | 0,3 ± 0,1 | 0,3 ± 0,1 | 0,4 ± 0,1 |
| Специфически сорбированные | 9,9 ± 1,1 | 10,1 ± 1,9 | 10,0 ± 1,8 | 9,9 ± 1,3 | 10,2 ± 0,7 |
| Суммарное количество | 10,6 ± 0,7 | 10,7 ± 1,0 | 10,5 ± 0,5 | 10,4 ± 0,9 | 10,9 ± 0,7 |
| Zn(NO₃)₂ | | | | | |
| Обменные | 543,9 ± 29,6 | 425,5 ± 31,8 | 348,9 ± 30,1 | 289,8 ± 22,8 | 263,1 ± 20,5 |
| Комплексные | 322,4 ± 31,9 | 256,7 ± 17,0 | 164,9 ± 18,4 | 101,4 ± 11,1 | 82,3 ± 8,1 |
| Специфически сорбированные | 718,1 ± 41,6 | 796,4 ± 39,2 | 912,1 ± 45,7 | 957,8 ± 51,5 | 1014,6 ± 62,1 |
| Суммарное количество | 1584,4 ± 64,2 | 1478,6 ± 51,9 | 1425,9 ± 57,4 | 1349,0 ± 49,3 | 1360,0 ± 60,1 |
| ZnO | | | | | |
| Обменные | 54,6 ± 5,1 | 60,7 ± 6,4 | 83,9 ± 7,3 | 95,3 ± 8,8 | 113,4 ± 11,0 |
| Комплексные | 35,4 ± 4,2 | 39,5 ± 2,5 | 43,9 ± 3,7 | 46,2 ± 3,9 | 57,1 ± 4,0 |
| Специфически сорбированные | 362,9 ± 23,5 | 366,1 ± 19,1 | 378,5 ± 23,7 | 386,3 ± 25,2 | 408,1 ± 37,8 |
| Суммарное количество | 452,9 ± 29,5 | 466,3 ± 36,8 | 506,3 ± 42,7 | 527,8 ± 33,7 | 578,6 ± 59,6 |

также состав и концентрация непрочно связанных соединений Zn за время проведения эксперимента практически не изменялись. Выявленная закономерность свидетельствует о равновесности системы, отсутствии в почве соединений Zn техногенного происхождения.

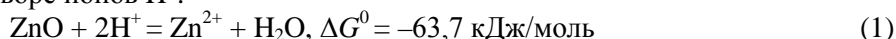
Общее содержание Zn в загрязненных образцах в течение всего эксперимента остается постоянным на уровне внесенного количества Zn + фон, поскольку миграция Zn за пределы сосуда не происходит. В связи с этим особый интерес представляет исследование динамики перераспределения внесенного металла по формам нахождения в почве.

Содержание непрочно связанных соединений Zn из образцов почвы, загрязненных нитратом и оксидом металла, значительно превышает количество экстрагируемых соединений из контрольных образцов в течение всего эксперимента (таблица). При этом меняется также и порядок распределения металла по формам соединений: специфически сорбированные > обменные > комплексные. Низкое содержание Zn в комплексных формах обусловлено его высоким сродством к минералам железа и карбонатам (Минкина и др., 2016).

Установлены различия в количестве экстрагируемых непрочно связанных соединений Zn в зависимости от химического состава внесенных в почву соединений металла. При загрязнении почвы оксидом Zn содержание непрочно связанных соединений Zn за время эксперимента значительно ниже, чем в почвах, загрязненных легкорастворимым нитратом металла (таблица). Это связано прежде всего с относительно низкой растворимостью данного соединения и с кинетикой его растворения в почве. Произведение растворимости ZnO pK 16,66) в десятки раз ниже, чем у $Zn(NO_3)_2$ (pK 0,30) (Лурье, 1979).

В отличие от незагрязненных образцов, суммарная концентрация непрочно связанных соединений Zn в образцах почвы, загрязненных нитратом металла, постепенно уменьшается со временем, а в почве, загрязненной оксидом металла – увеличивается. При этом во все сроки наблюдений, подвижность Zn в почве, внесенного в форме оксида, остается значительно ниже, чем при загрязнении почвы легкорастворимым нитратом металла (таблица). В обоих случаях система за пять лет наблюдений не приходит в состояние равновесия.

Очевидно, природа поведения Zn определяется двумя процессами: растворением исходных химических соединений и последующей трансформацией растворенного Zn за счет взаимодействия с почвенными компонентами. Легкорастворимые соединения Zn, попадая в почву, быстро переходят в почвенный раствор, включаются в различные химические реакции и взаимодействуют с твердофазными почвенными компонентами. При поступлении в почву труднорастворимых соединений Zn первой, самой медленной, стадией их трансформации является растворение, которому способствует наличие в почвенном растворе ионов H^+ :



Отрицательные значения ΔG^0 в реакции (1) свидетельствуют о большей термодинамической устойчивости вновь образованных продуктов трансформации соединений Zn, чем исходных веществ. Следовательно, ZnO в контакте с жидкой фазой будет растворяться до установления равновесного состояния.

Процесс трансформации внесенных в почву соединений Zn оценивали по изменению относительного содержания непрочно связанных соединений металла и pH почвы со временем и отличию данных показателей от соответствующих показателей исходной почвы, не подвергшейся загрязнению. Содержание непрочно связанных соединений Zn и величина pH в исходной почве практически не изменяются в течение всего эксперимента (рис. 1). Приведенные на рис. 2 данные отражают динамику относительного содержания непрочно связанных соединений Zn и значений pH почвы при загрязнении соединениями металла с разной растворимостью. Влияние состава внесенных соединений Zn на содержание непрочно связанных соединений металла проявляется, в том числе через воздействие на реакцию среды. Нитрат Zn после годичной инкубации почвы вызывал большее снижение pH (на 1,3 еди-

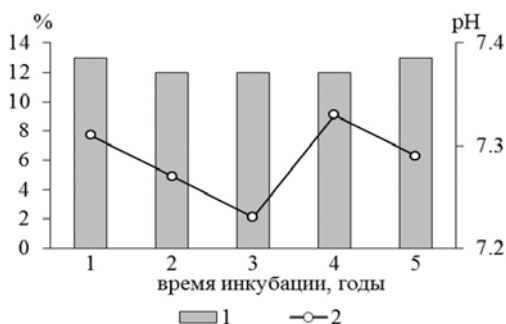


Рис. 1. Динамика относительного содержания непрочно связанных соединений Zn (1) в черноземе обыкновенном и значений pH почвы (2) в течение пяти лет исследования.

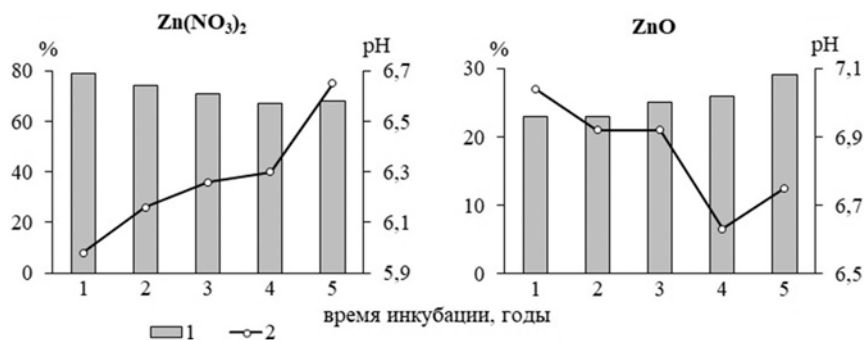


Рис. 2. Динамика относительного содержания непрочно связанных соединений Zn (1) в черноземе обыкновенном и значений pH почвы (2) в течение пяти лет после загрязнения нитратом и оксидом металла.

ницы), чем оксид металла (рис. 2), что обусловлено его быстрым и полным гидролизом в почве. При этом значение pH снижалось на 1,3 единицы. При загрязнении почвы оксидом металла заметного изменения pH не происходило. Очевидно, это связано с низкой растворимостью ZnO и скоростью его растворения, что проявляется также при анализе относительного содержания непрочно связанных соединений металла.

В варианте с внесением нитрата содержание непрочно связанных соединений Zn значительно выше, чем в варианте с оксидом металла (рис. 2). Со временем pH почвы, загрязненной легкорастворимым нитратом металла, имеет тенденцию к увеличению, а pH почвы, загрязненной ZnO – к уменьшению (рис. 2). Одновременно с этим в варианте с внесением нитрата Zn отмечается тенденция снижения (на 11% от внесенного количества) подвижности металла в почве по сравнению с первым годом инкубации. В варианте с внесением оксида Zn выявлена обратная закономерность – повышение со временем относительного содержания непрочно связанных соединений металла.

Таким образом, в многолетнем модельном эксперименте изучена динамика трансформации легко- и труднорастворимых соединений Zn в черноземе обыкновенном. Показано, что трансформация Zn в почве, загрязненной легкорастворимым нитратом металла протекает с большей скоростью, чем при поступлении металла в форме оксида.

Литература

- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
- Минкина Т.М., Солдатов А.В., Невидомская Д.Г., Мотузова Г.В., Подковырина Ю.С., Манджиева С.С. Новые подходы в изучении соединений тяжелых металлов в почвах с применением рентгеноспектрального анализа и экстракционного фракционирования // Геохимия. 2016. № 2. С. 212-219.
- Bauer T., Pinski D., Minkina T., Nevidomskaya D., Mandzheva S., Burachevskaya M., Chaplygin V., Popileshko Ya. Time effect on the stabilization of technogenic copper compounds in solid phases of Haplic Chernozem // Science of the Total Environment. 2018. Vol. 626, P. 1100-1107.
- Huang S.H. Fractional distribution and risk assessment of heavy metal contaminated soil in vicinity of a lead/zinc mine // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2014. Vol. 24. P. 3324-3331.
- Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review // Waste Management. 2008. No. 28. P. 215-225.
- Minkina T.M., Mandzheva S.S., Burachevskaya M.V., Bauer T.V., Sushkova S.N. Method of determining loosely bound compounds of heavy metals in the soil // MethodX. 2018. Vol. 5. P. 217-226.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОФИЛЕ ПОЧВ РОСТОВСКОЙ АГЛОМЕРАЦИИ¹

О.С. Безуглова, С.Н. Горбов, Г.А. Плахов, С.С. Тагивердиев

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, lola314@mail.ru

Введение. Ростовская агломерация представляет особый интерес с точки зрения изучения ее почв на предмет загрязнения тяжелыми металлами, поскольку это наиболее крупная агломерация черноземной зоны, которая находится в стадии формирования. Это дает возможность проследить, как урбопедогенез влияет на содержание и перераспределение подвижных форм тяжелых металлов в почвах городских территорий (Горбов и др., 2003; Bezuglova et al., 2016). В зависимости от особенностей среды, а также наличия и степени загрязнения, тяжелые металлы могут присутствовать в почве в виде

¹ Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (6.6222.2017/8.9) с использованием оборудования ЦКП «Биотехнология, биомедицина и экологический мониторинг» и ЦКП "Высокие технологии" Южного федерального университета.

прочно закрепленных соединений или как свободные катионы (Emmirich et al, 1982; Рэуце, Крыстя, 1986; Berti, Jacobs, 1996; Roberts, Scheinost, Sparks, 2002; Gray, McLaren, 2006; Kirkham, 2006). Связывание тяжелых металлов твердой фазой почвы влечет за собой образование новых, малорастворимых соединений, состав которых различен, а прочность связывания определяется свойствами почвенно-поглощающего комплекса и металла (Пинский, 1997). Таким образом, почва выступает в роли барьера, локализуя или предотвращая загрязнение сопредельных сред путем образования труднорастворимых соединений, адсорбцией компонентами твердой фазы, окклюзией карбонатов и оксидов, ионообменного поглощения (McBride, 1989; Алексеев, 1989). В случае связывания почвой тяжелых металлов на первый план выходят следующие ее компоненты: минералогический и гранулометрический составы, органическое вещество, состав ППК. Определенную роль играет рН среды, вид металла и его концентрация.

Объекты и методы исследований. Ростовская агломерация – территориальное объединение в урбанистический центр «Большой Ростов» с населением 2,2 миллиона ряда городов (Ростов-на-Дону, Аксай, Новочеркасск, Батайск, Азов, Таганрог), а также прилегающих станиц и поселков. Почвы Ростовской агломерации в большинстве своем испытывают мощную антропогенную нагрузку, что приводит к появлению новых, ранее несвойственных им, признаков. Основными диагностическими признаками таких почв можно считать образование горизонта урбик – UR и наличие в теле урбопочв погребенных гумусово-аккумулятивных горизонтов [A], [B1], [B2]. Приурочены данные почвы к селитебным и промышленным зонам городов. Полнопрофильные разрезы закладывались как в рекреационной зоне городов на залежных участках степи, где почвы представлены черноземами миграционно-сегрегационными (обыкновенными) мощными, так и на антропогенно-преобразованных территориях селитебных зон. Разнообразие антропогенно-трансформированных почв обуславливалось степенью преобразованности профиля почвы, мощностью перекрывающих черноземы антропогенных слоев и их составом, наличием или отсутствием плотного покрытия.

Определение общего (валового) количества тяжелых металлов проводили рентген-флуоресцентным методом на спектрометре «Спектроскан МАКС-GV». Подвижные формы тяжелых металлов определяли в ацетатно-аммонийной вытяжке (рН 4,8) на атомно-адсорбционном спектрометре МГА-915. Исследовали содержание общего количества и подвижных форм свинца, цинка, меди, марганца, кобальта и хрома.

Результаты и обсуждение. В типичных урбостратоземах, профиль которых представлен антропогенными слоями различного генезиса, распределение подвижных форм металлов очень неравномерное. Независимо от того наблюдается загрязнение или нет, линии распределения тяжелых металлов в профиле таких почв имеют ломанный характер (рис. 1). Превышения предельно допустимых концентраций чаще всего приходится на урбо-горизонты, хотя возможно и присутствие относительно «чистых» слоев. Так, в разрезе 1302, заложенном в старом центре Ростова-на-Дону, зафиксированы превышения по свинцу в горизонтах UR1, UR3, UR4, а по цинку – в горизонте UR4, в то же время содержание подвижного марганца по всему профилю ниже ПДК. Превышены ПДК по цинку и свинцу и в горизонтах UR1 почв прилегающих к улицам с высоким автомобильным трафиком, как например, в разрезе 1304, заложенном на придорожном газоне проспекта Стачки.

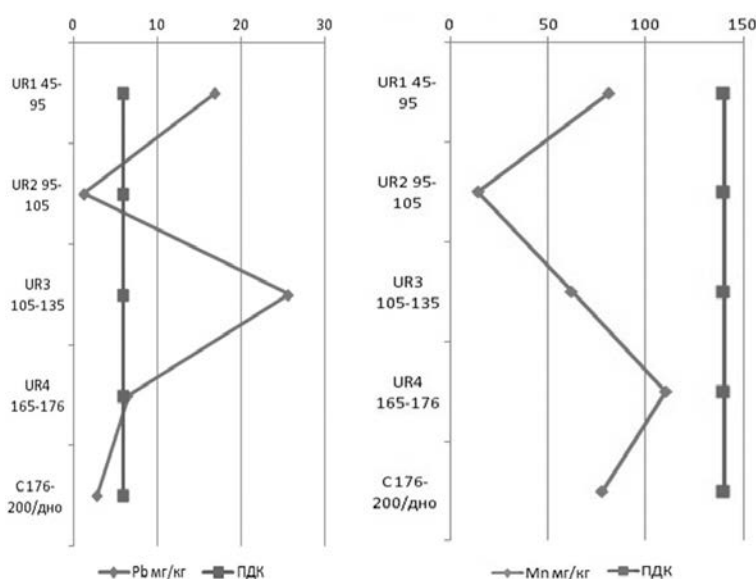


Рис. 1. Распределение подвижных форм свинца и марганца в профиле экранированного урбостратозема мощного на лессовидном суглинке (разрез 1302).

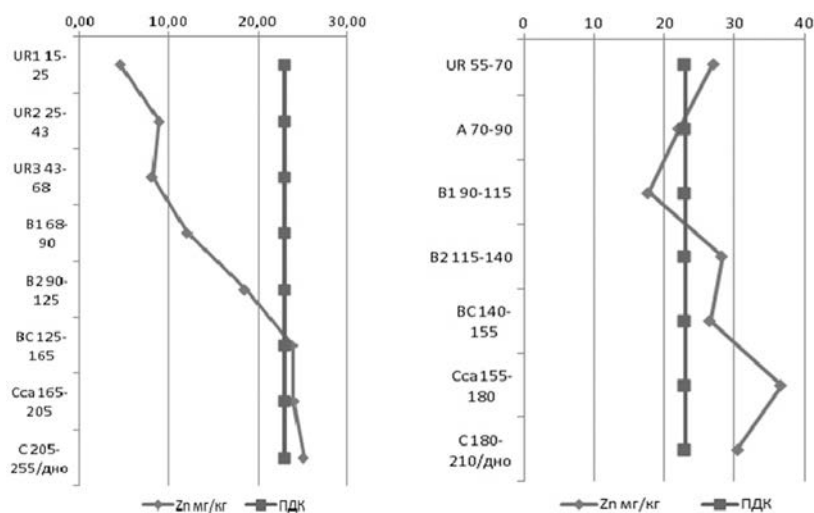


Рис. 2. Распределение подвижных форм цинка в профиле экранированного хемозема на погребенном черноземе (разрез 1404) и в экранированного урбостратозема на погребенном черноземе (разрез 1405).

Несколько иная картина наблюдается в городских почвах, в теле которых имеются в погребенном состоянии черноземы, причем картина будет различаться в зависимости от того, полный профиль чернозема оказался под толщей урбанизированных слоев или редуцированный. На рис. 2 показано распределение подвижного цинка в профиле экранированных урбостратоземов. Разрез 1404 был заложен в г. Аксае на территории автохозяйства и характеризовался сильным загрязнением нефтепродуктами, что позволило классифицировать эту почву как хемозем. Однако цинком горизонты урбик в этой почве не загрязнены, а вниз по профилю его количество возрастает, достигая максимума в горизонтах скопления карбонатов погребенного черноземного профиля. Схожие закономерности обнаружены для цинка в разрезе 1405 – экранированном урбостратоземе на погребенном черноземе, заложенном под дорожным полотном в промышленном районе г. Ростова-на-Дону. Здесь максимумы содержания цинка приходятся также на горизонты накопления карбонатов, с той только разницей, что в горизонте урбик, вскрытым под толщей асфальта и песчано-гравийной подложки, обнаружено также повышенное, превышающее ПДК, количество подвижных форм этого металла. В Ростове-на-Дону уже около 100 лет функционирует химический завод, одним из главных его продуктов долгие годы оставались цинковые белила, в связи с чем, загрязнение поверхностных горизонтов почв, в том числе и экранированных, становится повсеместным явлением. Но подвижные формы цинка передвигаются с потоками влаги вниз по профилю, встречая на своем пути карбонаты, цинк связывается в малоподвижные формы, чем и объясняется увеличение его содержания параллельно с увеличением концентрации карбонатов. Кумулятивный эффект накопления связанных форм металлов на карбонатном барьере особенно хорошо виден при анализе распределения по профилю почв валового содержания металлов (рис. 3).

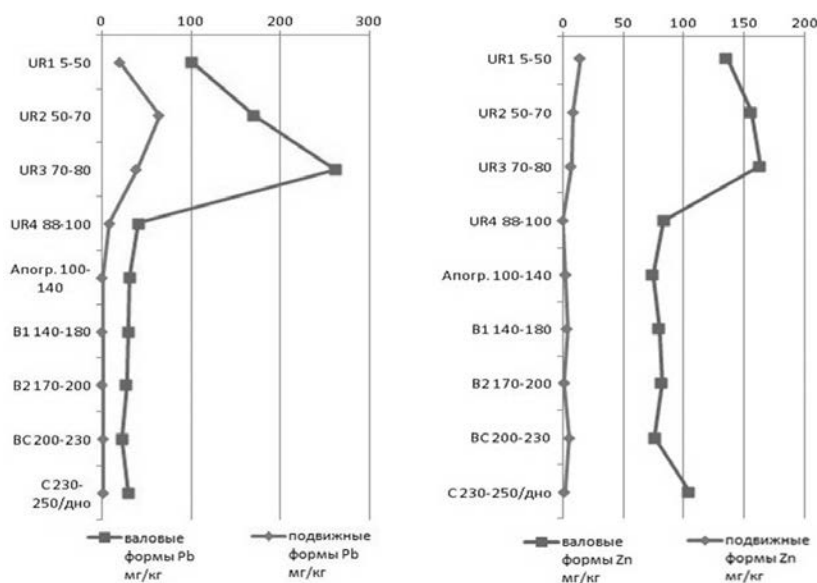


Рис. 3. Валовое содержание свинца и цинка и распределение подвижных форма этих металлов в профиле экранированного урбостратозема на погребенном черноземе (разрез 1501), Ростов-на-Дону, центр города.

Валовое количество меди в профиле как естественных, так и антропогенно-преобразованных почв зачастую превышает предельно-допустимое содержание. Однако это обусловлено высоким содержанием этого металла в материнских породах. Наибольшее количество подвижной меди в антропогенно-преобразованных почвах также приходится на урбо-горизонты, но с глубиной наблюдается некоторое увеличение содержания этого металла. Обусловлено это способностью карбонатов связывать медь, с последующим образованием нерастворимых соединений, которые могут накапливаться в карбонатных горизонтах. Превышений ПДК по подвижным формам меди не зафиксировано даже в единичных случаях.

Похожая ситуация с валовым содержанием хрома. Во многих разрезах обнаружено незначительное превышение ПДК или по всему профилю, или в его срединной и нижней части при достаточно высоком содержании в породе. Содержание подвижных форм кобальта и хрома значительно ниже, чем остальных элементов. Наибольшую подвижность элементы имеют в гумусово-аккумулятивных горизонтах. Превышений ПДК по подвижным формам этих металлов нет.

Анализ корреляционных связей между содержанием металлов в почве и гранулометрическим составом показал приуроченность хрома к илистой части почвы, в то время как свинец сосредоточен во фракции среднего и мелкого песка, а медь и цинк – преимущественно во фракции крупной пыли.

Заключение. Профиль городских почв Ростовской агломерации характеризуется весьма неоднородным распределением подвижных форм тяжелых металлов. Тем не менее, прослеживаются некоторые закономерности подобного рода миграционной активности тяжелых металлов, сопряженные с физико-химическими характеристиками почвы – гранулометрическим составом, содержанием карбонатов кальция и гумуса.

Не выявлено наличие массовых превышений подвижных форм тяжелых металлов уровня ПДК, и в целом загрязнение почвенного покрова Ростовской агломерации оценивается как низкое.

Литература

- Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат, 1987. – 142 с.
- Горбов С.Н., Приваленко В.В., Безуглова О.С. Химическое загрязнение городских почв тяжелыми металлами и его оценка // Экологические проблемы антропогенных ландшафтов Ростовской области. Т. 1. Экология города Ростова-на-Дону. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦВШ, 2003. – С. 241–256.
- Пинский Д. Л. Ионнообменные процессы в почвах. Пущино, 1997. – 164 с.
- Рэуце К., Кырстя К. Борьба с загрязнением почв. М.: Агропромиздат, 1986. – с. 67–87.
- Bezuglova Olga S., Sergey N. Gorbov, Svetlana A. Tischenko, Alexandra S. Aleksikova, Suleiman S. Tagiverdiev, Aleksey K. Sherstnev, Marina N. Dubinina. Accumulation and migration of heavy metals in soils of the Rostov region, south of Russia // Journal of Soils and Sediments. 2016. 16 (4). P. 1203–1213. DOI 1007/s11368-015-1165-8
- Emmirich W. E., Lund L. J., Page A. L., Chang A. C. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge treated soils // J. Environ. Qual. 1982. 11, 174-8.
- Gray C. W. and McLaren R. G. Soil Factors Affecting Heavy Metal Solubility In Some New Zealand Soils // Water, Air, and Soil Pollution, 2006. 175: 3. <https://doi.org/10.1007/s11270-005-9045-2>
- Kirkham M. B. Cadmium in plants on polluted soils: Effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments // Geoderma, 2006. Volume 137, Issues 1–2, 31 December 2006, P. 19-32.
- McBride, M.B. Reaction controlling heavy metal solubility in soils. Adv. Soil Sci., 1989. 10, 1–56. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-8847-0_1.
- Roberts D. R., Scheinost A. C., Sparks D. L. Zn speciation in a smelter – contaminated soil profile using bulk and microscope techniques // Environ. Sci. Technol. 2002. 36 (8), pp 1742–1750 DOI: 10.1021/es015516c.

СВИНЕЦ И КАДМИЙ В БЕРЕГОВЫХ ПОЧВАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ГОРОДСКИХ ПРУДОВ (Г. САМАРА)

С.В. Бугров, Ю.В. Макарова, Ю.Л. Герасимов, Н.В. Прохорова

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, Самара;
sergey25101993@mail.ru*

Искусственные водоемы (пруды) на урбанизированных территориях создаются в интересах производства или с целью решения эстетических и рекреационных задач. В любом случае создание и последующая эксплуатация прудов требуют постоянного контроля и поддержания приемлемых эколого-гигиенических характеристик каждого из них. На территории г. Самары расположено более 30 прудов, часть из которых являются копаными, а остальные созданы сооружением плотин в оврагах береговой зоны р. Волги (Саратовского водохранилища), к которой примыкает существенная часть городской территории. Время сооружения этих прудов разное, но основное их количество было создано еще в царское время в пределах загородных дач и усадеб самарской знати. В советское время, когда город

поглотил эти территории, многие пруды были очищены, благоустроены и использовались в рекреационных целях. В позднее советское время и постперестроечный период городскими прудами практически не занимались, шли процессы деградации этих водных экосистем (зарастание, заиление, загрязнение бытовыми отходами и техногенными поллютантами).

В последние десятилетия осуществлялась активная работа по изучению биоты прудов г. Самары, анализировалось влияние усиливающейся урбанизации на видовое разнообразие и численность их животного и растительного населения. Эпизодически изучался химический состав воды некоторых из них. В период 2015–2017 гг. были проведены полевые обследования, а также отбор образцов береговых почв и донных отложений 20 прудов, расположенных в границах г. Самары. Отбор образцов почвы и донных отложений осуществляли по общепринятым в почвоведении и гидрологии методикам из верхнего слоя 0–10 см. Подготовка образцов к лабораторному анализу и сам количественный полиметаллический анализ проводились по «Методике выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой» (2005).

Свинец и кадмий входят в экологическую группу тяжелых металлов и относятся к первому классу опасности. Их источниками на урбанизированных территориях, в том числе и в г. Самаре, являются автотранспорт, теплоэлектростанции, промышленные предприятия. Эколого-геохимическая оценка накопления свинца и кадмия в береговых почвах и донных отложениях прудов в г. Самаре была осуществлена впервые.

Водоёмы, рассматриваемые в настоящем исследовании, можно разделить на две большие группы: к первой группе относятся пруды, находящиеся на водоразделе рек Самара и Волга; во вторую группу входят водоёмы, расположенные на Волжском склоне. Данное обстоятельство предполагает возможное наличие различий в особенностях накопления тяжелых металлов в этих двух зонах.

Согласно гигиеническим нормативам (ГН) 2.1.77.2042-06, ориентировочно допустимая концентрация (ОДК) кадмия в почвах, близких к нейтральным, составляет 2 мг/кг. Для свинца данный показатель равен 130 мг/кг, однако, в ГН 2.1.7.2041-06 указывается, что предельно допустимая концентрация (ПДК) элемента составляет 32 мг/кг (лимитирующим является общесанитарный показатель). Для донных отложений ПДК (ОДК) не разработаны.

В таблице представлены результаты анализа валового содержания свинца и кадмия в донных отложениях и береговых почвах изучаемых прудов. Полученные данные показывают, что их загрязнение

Содержание свинца и кадмия в береговых и донных отложениях прудов г. Самары

| № | Местоположение | Содержание элементов, мг/кг | | | |
|--|-------------------------------|-----------------------------|---------|-------|-------|
| | | Pb | | Cd | |
| | | Берег | Дно | Берег | Дно |
| Водораздел | | | | | |
| 1 | Пруд ПГСГА | 36,605 | 147,450 | 0,960 | 2,490 |
| 2 | Пруд СГЭУ | 12,735 | – | 0,760 | – |
| 3 | Пруд на ул. Смольной | 39,465 | 39,820 | 1,255 | 1,435 |
| 4 | 13-й микрорайон, большой пруд | 22,015 | 20,750 | 0,885 | 0,860 |
| 5 | 13-й микрорайон, малый пруд | 114,600 | 14,875 | 1,355 | 0,705 |
| 6 | Пруд в Дубовой роще | 12,820 | 11,250 | 0,690 | 0,700 |
| 7 | Пруд «Островной» | 15,785 | 24,705 | 0,675 | 0,800 |
| 8 | Церковный пруд | 15,880 | 33,850 | 0,680 | 1,035 |
| Среднее содержание (водораздел) | | 33,738 | 41,814 | 0,908 | 1,146 |
| Волжский склон | | | | | |
| 9 | Профилакторий, большой пруд | 23,635 | – | 0,820 | – |
| 10 | Профилакторий, малый пруд | 18,300 | 18,275 | 0,775 | 0,740 |
| 11 | Ул. Солнечная, большой пруд | 20,700 | 90,050 | 2,700 | 1,285 |
| 12 | Ул. Солнечная, малый пруд | 432,650 | 15,570 | 0,660 | 0,720 |
| 13 | 5-я просека, большой пруд | 11,905 | – | 0,695 | – |
| 14 | 5-я просека, малый пруд | 15,000 | 4,375 | 0,725 | 0,475 |
| 15 | ТЦ «Пирамида», левый пруд | 17,660 | – | 0,925 | – |
| 16 | ТЦ «Пирамида», правый пруд | 9,690 | – | 0,670 | – |
| 17 | Пруд на ипподроме | 454,400 | 181,700 | 3,405 | 1,675 |
| 18 | 8-я просека, первый пруд | 8,505 | – | 0,635 | – |
| 19 | 8-я просека, второй пруд | – | 61,800 | – | 1,255 |
| 20 | Пруд на ул. Бронная | 33,390 | 24,365 | 1,620 | 0,925 |
| Среднее содержание (Волжский склон) | | 95,076 | 56,591 | 1,239 | 1,011 |
| Среднее содержание для всех изученных прудов | | 69,249 | 49,203 | 1,099 | 1,079 |

кадмием невелико и для большинства прудов, расположенных как на Волжском склоне, так и на водоразделе, находится в пределах ОДК. Повышенное содержание кадмия наблюдается в почвах и донных отложениях трех прудов и не превышает 2 ОДК.

Загрязнение городских водоемов свинцом выражено в большей степени. Только для 11 прудов из 20 исследуемых содержание свинца находится в пределах нормы. Для шести прудов концентрация элемента выше ПДК в донном или береговом грунте (пруды № 5, 8, 11, 12, 19, 20), и для трех прудов уровень загрязнения выше предельных значений как в донных отложениях, так и в береговой почве (пруды № 1, 3, 17). Кроме того, для четырех прудов (пруды № 5, 11, 12, 17) были зафиксированы очень высокие значения содержания свинца (от 3 до 15 ПДК), что может свидетельствовать о крайне сильном негативном воздействии, оказываемом на данные водоемы города хозяйственной деятельностью человека.

Средние значения содержания свинца на водоразделе и на Волжском склоне составляют примерно от 1 до 3 ПДК. При этом стоит отметить, что среднеарифметические концентрации элемента в склоновой части города значительно превышают аналогичные показатели водораздела. Данное явление можно объяснить миграцией соединений свинца с поверхностным и внутрпочвенным стоком в участки понижения рельефа местности по направлению к Волге. Средние показатели для кадмия не превышают ОДК.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что уровень загрязнения большинства городских прудов рассматриваемыми элементами невысокий и, в основном, находится в пределах норм, установленных гигиеническими нормативами. Лишь три водных объекта могут считаться загрязненными кадмием и 9 прудов – свинцом. Кроме того было установлено, что концентрация свинца в почвах четырех водоемов достаточно высока и составляет от 3 до 15 ПДК, что говорит о необычайно сильном антропогенном воздействии в период активного использования бензина, этилированного тетраэтилсвинцом.

РАДИОНУКЛИДЫ В ПОЧВАХ РОСТОВСКОЙ АГЛОМЕРАЦИИ¹

С.Н. Горбов, О.С. Безуглова, Е.А. Бураева, С.А. Тищенко, Д.А. Козырев

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону; gorbow@mail.ru

Введение. Изучение процессов поступления в почвы поллютантов, в том числе радионуклидов, познание закономерностей их накопления и передвижения в почвах помогает уменьшить дальнейшее пагубное воздействие на экосистемы (Buraeva et al., 2015). С интенсификацией урбанистических процессов встает вопрос о показателях оценки воздействия человека на почвенный покров. Включение в перечень мониторинговых показателей активности радионуклидов в реалиях настоящего времени представляется совершенно необходимым. При этом важно осуществлять комплексный мониторинг состояния почв, так как степень нагрузки на почвенный покров определяет изменение физико-химических свойств почв, которые в свою очередь влияют на накопление и миграцию по профилю радионуклидов.

Мониторинг состояния радиологической обстановки является актуальной проблемой, решаемой на государственном уровне. Тем не менее, контролируются, прежде всего, земли сельхозназначения, ситуации в городских почвах уделяется значительно меньше внимания.

Поведение радионуклидов в почве определяется особенностями самого радионуклида и свойствами почвы, особенно такими, как гранулометрический состав, состав ППК, содержание и качество органического вещества почв. Поглощение радионуклидов почвой и закрепление их в почвенном поглощающем комплексе предотвращает вымывание опасных элементов в грунтовые воды и реки, миграцию по профилю почвы, и самое главное – поступление в растения.

Объекты и методы исследований. В рамках разнопланового экологического мониторинга территорий урболандшафтов ядра Ростовской агломерации (города Ростов-на-Дону, Аксай и Батайск) было исследовано содержание радионуклидов. Нативным типом почв для данных территорий являются черноземы обыкновенные карбонатные малогумусные (миграционно-сегрегационные согласно КиДПР (Шишов и др., 2004)). Особое внимание на настоящем этапе мониторинговых исследований уделялось естественным и антропогенно-преобразованным почвам парково-рекреационной, селитебной, промышленной зон городов и прилегающих агрогенных участков. Образцы на всю глубину почвенного профиля были отобраны из наиболее распространенных в урболандшафтах юга России типов

¹ Исследование выполнено в рамках Инициативного научного проекта базовой части государственного задания Минобрнауки России (шифр 6.6222.2017/8.9) и при государственной поддержке ведущей научной школы Российской Федерации (НШ-3464.2018.11) с использованием оборудования ЦКП «Биотехнология, биомедицина и экологический мониторинг» и ЦКП "Высокие технологии" Южного федерального университета.

почв: урбостратоземов на черноземе погребенном (Urbic Technosol Molic WRB (2014)); на экранированных разновидностях урбостратоземов (Ekranic Technosol), на реплантоземах (Urbic Technosol); на черноземах урбистратифицированных (Calcic Chernozem Novic Technic), на черноземах залежных территорий и целинных участков (Calcic Chernozem) и на черноземах под древесными насаждениями (городские парки и защитный барьерный пояс города). Последние отличаются повышенным содержанием гумуса в верхнем дерновом горизонте (Горбов, Безуглова, 2014).

Удельную активность естественных и искусственных радионуклидов в почвах определяли гамма-спектрометрическим методом радионуклидного анализа. Использовали низкофоновую спектрометрическую установку (Bugaeva et al., 2007) на основе полупроводникового коаксиального детектора из особо чистого германия (GeHP) с эффективностью 25% в диапазоне 13–1500 кэВ, отношением пик/комpton 51,7 : 1 (модель 7229N-7500sl-2520, Canberra Corporate Headquarters, Франция). Погрешность определения удельной активности радионуклидов не превышала 10%.

Результаты и обсуждение. Радиоактивность почв обусловлена содержанием в них радионуклидов и подразделяется на две группы: естественная (^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K) и искусственная (^{137}Cs). Среди биосферных объектов именно почвы обладают наиболее высокой степенью радиоактивности, обусловлено это тем, что почва – один из наиболее распространенных на поверхности Земли ионообменных материалов. Находясь на границе раздела между литосферой и атмосферой, почва становится главным резервуаром радионуклидов (Вальков и др., 2004).

При ведении мониторинговых исследований особый интерес представляют искусственные радионуклиды, поступающие на поверхность земли с атмосферными осадками и пылью. Географическое распространение этих выбросов, распределение во времени, и их концентрация зависят в первую очередь от источников поступления в атмосферу, которые могут быть как глобальными (ядерные взрывы), так и локальными (природные ядерные топливные циклы). На концентрацию и плотность выпадений влияют также географическая широта местности, метеорологические факторы, продолжительность периодов между выбросами (Давыдов и др., 2013).

Для изучения нами был выбран ^{137}Cs , как основной загрязняющий радиоактивный элемент исследуемой территории после аварии на Чернобыльской АЭС. Он является одним из наиболее опасных радионуклидов, поступающих в атмосферу после радиационных аварий (Алексахин и др., 2001; Коробова и др., 2007).

Средние значения удельной активности естественных радионуклидов в почвенных горизонтах, включая дерновый, и материнской породе в естественных почвах находятся приблизительно на одном уровне независимо от вида растительности (табл. 1).

Таблица 1. Удельная активность радионуклидов в черноземах обыкновенных карбонатных (миграционно-сегрегационных)

| Радионуклид | Горизонт | Удельная активность ($M \pm m$), Бк/кг | | |
|--|----------|--|--------------|--------------|
| | | Минимум | Максимум | Среднее |
| Черноземы обыкновенные карбонатные под травянистой растительностью | | | | |
| ^{226}Ra | Ad | 14,7 ± 1,5 | 38,9 ± 3,9 | 23,5 ± 2,4 |
| | C | 20,5 ± 2,0 | 28,1 ± 2,8 | 25,2 ± 2,5 |
| ^{232}Th | Ad | 30,5 ± 3,0 | 33,3 ± 3,3 | 32,4 ± 3,2 |
| | C | 21,3 ± 2,1 | 34,6 ± 3,5 | 30,6 ± 3,1 |
| ^{40}K | Ad | 427,0 ± 42,7 | 628,0 ± 62,8 | 490,5 ± 49,1 |
| | C | 326,0 ± 32,6 | 571,0 ± 57,1 | 425,4 ± 42,5 |
| ^{137}Cs | Ad | 8,9 ± 0,9 | 11,3 ± 1,1 | 9,8 ± 1,0 |
| | C | 0,0 ± 0,0 | 0,0 ± 0,0 | 0,0 ± 0,0 |
| Черноземы обыкновенные карбонатные под древесной растительностью | | | | |
| ^{226}Ra | Ad | 14,7 ± 1,5 | 28,3 ± 2,8 | 23,0 ± 2,3 |
| | C | 13,3 ± 1,3 | 30,9 ± 3,1 | 25,7 ± 2,6 |
| ^{232}Th | Ad | 23,6 ± 2,4 | 41,6 ± 4,2 | 32,1 ± 3,2 |
| | C | 26,2 ± 2,6 | 33,6 ± 3,4 | 29,5 ± 3,0 |
| ^{40}K | Ad | 399,0 ± 39,9 | 643,0 ± 64,3 | 473,0 ± 47,3 |
| | C | 360,0 ± 36,0 | 562,0 ± 56,2 | 423,4 ± 42,3 |
| ^{137}Cs | Ad | 17,0 ± 1,7 | 85,8 ± 8,6 | 34,5 ± 3,5 |
| | C | 0,0 ± 0,0 | 8,6 ± 0,9 | 2,43 ± 0,2 |

Таблица 2. Зависимость удельной активности ^{137}Cs от содержания гумуса

| Разрез | Горизонт | ^{137}Cs , Бк/кг | С орг., % |
|--|----------|---------------------------|-----------|
| Чернозем обыкновенный карбонатный (под травянистой растительностью) | А пах. | 9,7 | 2,62 |
| | А п/п | 2,2 | 2,22 |
| | В1 | 0,0 | 1,48 |
| | В2 | 0,0 | 1,14 |
| | ВС | 0,0 | 0,68 |
| | Сса | 0,0 | 0,57 |
| Чернозем обыкновенный карбонатный (под древесной растительностью) | Ad | 21,3 | 4,22 |
| | А1 | 2,7 | 2,68 |
| | В1 | 2,8 | 2,34 |
| | В2 | 2,4 | 1,65 |
| | ВС | 3,5 | 0,97 |

Однако зафиксировано накопление искусственного радионуклида ^{137}Cs , приуроченное к дерновым горизонтам на фоне очень низких значениях данного элемента в породе. Под древесной растительностью активность цезия выше, чем его активность под травами, что связано с большим содержанием гумуса в этих разрезах (Горбов, Безуглова, 2014), так как цезий активно поглощается и задерживается именно почвенным органическим веществом (табл. 2).

В антропогенно-преобразованных почвах значения удельной активности естественных радионуклидов также различаются лишь на величину погрешности (табл. 3).

Таблица 3. Удельная активность радионуклидов в урбостратоземах

| Радионуклид | Горизонт | Удельная активность ($M \pm m$), Бк/кг | | |
|---|----------|--|------------------|------------------|
| | | Среднее | Максимум | Минимум |
| Урбостратоземы неэкранированные на черноземах | | | | |
| ^{226}Ra | UR | $20,0 \pm 2,0$ | $31,7 \pm 3,2$ | $7,9 \pm 0,8$ |
| | A | $18,1 \pm 1,8$ | $29,4 \pm 2,9$ | $7,1 \pm 0,7$ |
| | C | $24,8 \pm 2,5$ | $33,6 \pm 3,4$ | $13,4 \pm 1,3$ |
| ^{232}Th | UR | $27,7 \pm 2,8$ | $38,6 \pm 3,9$ | $11,2 \pm 1,1$ |
| | [A] | $38,2 \pm 3,8$ | $45,0 \pm 4,5$ | $32,9 \pm 3,3$ |
| | C | $32,1 \pm 3,2$ | $34,9 \pm 3,5$ | $29,6 \pm 3,0$ |
| ^{40}K | UR | $436,8 \pm 43,7$ | $707,0 \pm 70,7$ | $257,0 \pm 25,7$ |
| | [A] | $487,7 \pm 48,8$ | $525,0 \pm 52,5$ | $440,0 \pm 44,0$ |
| | C | $417,4 \pm 41,7$ | $448,0 \pm 44,8$ | $379,0 \pm 37,9$ |
| ^{137}Cs | UR | $6,4 \pm 0,6$ | $16,4 \pm 1,6$ | $0,0 \pm 0,0$ |
| | [A] | $0,0 \pm 0,0$ | $0,0 \pm 0,0$ | $0,0 \pm 0,0$ |
| | C | $0,0 \pm 0,0$ | $0,0 \pm 0,0$ | $0,0 \pm 0,0$ |
| Урбостратоземы экранированные на черноземах | | | | |
| ^{226}Ra | UR | $20,3 \pm 2,0$ | $30,4 \pm 3,0$ | $4,1 \pm 0,4$ |
| | [A] | $24,5 \pm 2,5$ | $33,2 \pm 3,3$ | $15,6 \pm 1,6$ |
| | C | $21,8 \pm 2,2$ | $28,3 \pm 2,8$ | $7,2 \pm 0,7$ |
| ^{232}Th | UR | $26,3 \pm 2,6$ | $40,1 \pm 4,0$ | $0,0 \pm 0,0$ |
| | [A] | $29,6 \pm 3,0$ | $39,5 \pm 4,0$ | $15,0 \pm 1,5$ |
| | C | $31,4 \pm 3,1$ | $45,1 \pm 4,5$ | $9,2 \pm 0,9$ |
| ^{40}K | UR | $412,3 \pm 41,2$ | $644,0 \pm 64,4$ | $110,0 \pm 11,0$ |
| | [A] | $455,2 \pm 45,5$ | $811,0 \pm 81,1$ | $208,0 \pm 20,8$ |
| | C | $515,5 \pm 51,6$ | $777,0 \pm 77,7$ | $123,8 \pm 12,4$ |
| ^{137}Cs | UR | $1,2 \pm 0,1$ | $8,6 \pm 0,9$ | $0,0 \pm 0,0$ |
| | [A] | $0,7 \pm 0,1$ | $8,9 \pm 0,9$ | $0,0 \pm 0,0$ |
| | C | $2,0 \pm 0,2$ | $7,3 \pm 0,7$ | $0,0 \pm 0,0$ |

В экранированных почвах ^{137}Cs встречается по всей глубине профиля, в отличие от почв неэкранированных, где его активность приближается к нулю уже на глубине 20–30 см. Возможно, это связано с тем, что в экранированных почвах процессы поступления в почвенный слой радионуклидов невозможны и миграция их по профилю также затруднена.

Выводы. Удельная активность естественных радионуклидов в почвах Ростовской агломерации по величине сопоставима с показателями, характерными для черноземов Ростовской области. Естественные радионуклиды в черноземах миграционно-сегрегационных распространены в профиле равномерно. Некоторое увеличение удельной активности наблюдается в нижележащих горизонтах, что связано с природой самих радионуклидов и тем фактом, что основным источником их поступления в почвенный покров и биосферу в целом являются материнские породы.

Удельная активность искусственного радионуклида ^{137}Cs имеет максимальное значение в верхних дерновых горизонтах, что обусловлено хорошей сорбцией этого элемента гумусом.

В некоторых разрезах было замечено изменение удельной активности ^{137}Cs при смене реакции среды, его содержание меняется на уровне карбонатного барьера в центральной части профиля. В том числе хорошо видна зависимость содержания искусственного радионуклида от физических свойств и его фиксации тонкими гранулометрическими фракциями почв.

Литература

- Алексахин Р.М., Булдаков А.А., Губанов В.А. и др. Крупные радиационные аварии: последствия и защитные меры/ Под ред. Л.А. Ильина и В.А. Губанова/. М.: ИздАТ, 2001. –751с.
- Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И. Экология почв: Учебное пособие для студентов вузов. Часть 3. Загрязнение почв. Ростов-на-Дону: УПЛ РГУ, 2004. – 54 с.
- Горбов С.Н., Безуглова О.С. Специфика органического вещества почв Ростова-на-Дону // Почвоведение, 2014, № 8. – С. 1–11.
- Давыдов М. Г., Бураева Е.А., Зорина Л.В., Малышевский В.С., Стасов В.В. Радиоэкология: учебник для вузов. Ростов н/Д: Феникс, 2013. – 635 с.
- Коробова Е.М., Чижикина Н.П., Линник В.Г.. Распределение ^{137}Cs по гранулометрическим фракциям в профиле аллювиальных почв поймы р. Ипуть и ее притока р. Булдынка (Брянская область) // Почвоведение, 2007. № 4. – С. 404-417.
- Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И. // Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
- Buraeva E. A., Davydov M. G., Zorina L. V., and Stasov V. V. Components OF The Background Of Ge(Li) And Ge Detectors In Passive Shielding. Atomic Energy, Vol. 103, No. 5, 2007. P. 895-900.
- Buraeva E.A., Bezuglova O.S., Stasov V.V., Nefedov V.S., Dergacheva E.V., Goncharenko A.A., Martynenko S.V., Goncharova L.Yu., Gorbov S.N., Malyshevsky V.S., Varduny T.V.. Features of ^{137}Cs distribution and dynamics in the main soils of the steppe zone in the southern European Russia. Geoderma (2015) 259–270.
- World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps .- 3rd. — Rome: FAO, 2014. - ISBN 978-92-5-108370-3 .

ЦИНК И КАДМИЙ В ПОДТАЕЖНЫХ ЛЕСНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ РАВНИНЫ

О.С. Железнова* **, С.А. Тобратов*, А.С. Кадыров*

*Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань

**Российский университет дружбы народов, Москва; Zheleznova_rzn@mail.ru

Введение. Цинк (Zn) и кадмий (Cd) – элементы, принципиально различные по своей биофильности. Эссенциальный Zn активно участвует в метаболических процессах, тогда как токсичный Cd из-за высокого сродства к тиоловым группам белков способен нарушать метаболизм металлов в организме [Серегин, 2009]. Геохимическая аналогичность Zn и Cd – сходная конфигурация электронных оболочек и близкие значения атомного веса этих элементов – определяет многие общие черты их миграции в природных биогеохимических циклах [Волков, 2003].

Цель настоящей работы – сравнить распределение Zn и Cd в растительности лесных экосистем и изучить возможности биотического блока по иммобилизации данных элементов.

Объекты и методы исследований. Объект исследований – подтаежные лесные экосистемы юго-запада Мещерской низины (центр Восточно-Европейской равнины, Рязанская область РФ). Специфика почвенно-растительных условий района исследований определяется затрудненной гидродинамикой и низкотрофными песчаными субстратами – наследием четвертичных оледенений. Дерново-подзолистые почвы плакоров в условиях ослабления дренажа сменяются болотно-подзолистыми и болотными почвами. К видам - эдификаторам растительных сообществ относятся сосна (*Pinus sylvestris*), мелколиственные породы – береза (*Betula pendula*) и осина (*Populus tremula*), а в условиях повышенной трофности субстрата – также дуб (*Quercus robur*), ель (*Picea abies*) и ольха (*Alnus glutinosa*).

Содержание Zn и Cd (мг/кг) в почвах Южной Мещеры в сравнении с экологическими нормативами (ЭН) содержания металлов для песчаных и торфяных почв

| Элемент Форма | | Zn | | Cd | |
|------------------|--------------|--------------------------|---|--|--|
| | | Минер. | Торф. | Минер. | Торф. |
| ААБ | Южная Мещера | 1,820 (0,895–3,450) | 7,719 (5,247–11,986) | 0,063 (0,037– 0,088) | 0,179 (0,119–0,216) |
| | ЭН | 6,0 | 2,45 | 0,055 | 0,078 |
| Вал. | Южная Мещера | 24,674 (8,145–56,213) | 27,053 (20,371–37,553) | 0,141 (0,051–0,309) | 0,314 (0,15– 0,427) |
| | ЭН | 165,0 | 57,0 | 0,340 | 0,400 |

Примечания. Полужирным шрифтом выделены случаи превышения ЭН содержания металлов. Курсивом показан диапазон варьирования концентраций металлов в пределах участков почвенно-биогеохимического опробования. ААБ – подвижные формы металла (экстракция ацетатно-аммонийным буфером с рН 4,8). Вал. – валовое несиликатное содержание. Минер. – минеральные почвы; Торф. – торфяные почвы.

Отбор образцов почв и различных структурных компонентов фитоценозов осуществлялся в 2013–2014 гг. в соответствии с методиками, традиционно используемыми при изучении биологического круговорота веществ [Базилевич и др., 1978]. Определение концентраций Zn и Cd осуществлялось атомно-абсорбционным методом, с предварительным разложением образцов фитомассы в микроволновой системе и упариванием до влажных солей. Для определения содержания Zn и Cd в почве осуществлялась экстракция ацетатно-аммонийным буферным раствором (ААБ) с рН 4,8 (подвижные формы) и царской водкой (валовое содержание). На основе полученных концентраций рассчитывались коэффициенты транслокации и дискриминации Zn и Cd [Железнова и др., 2017].

Для определения возможностей растительности по депонированию и мобилизации элементов осуществлялся синтез пространственных оценок продуктивности и запасов фитомассы сообществ Южной Мещеры [Железнова, Тобратов, 2017] с оценками содержания элементов в различных структурных компонентах фитоценозов. Для определения дефицитности - избыточности элементов в лесных экосистемах использован метод балансов.

Обсуждение результатов и выводы. В таблице приведены результаты определения концентраций Zn и Cd в почвах Южной Мещеры в сравнении с экологическими нормативами (ЭН) их содержания. ЭН представляет собой верхний предел накопления элемента в почве данного типа при отсутствии техногенного загрязнения [Tobratov et al., 2016]. Неблагоприятным с геохимических позиций устойчивости является превышение ЭН по подвижным формам, содержание которых отражает почвенные запасы элемента, доступные для поглощения растениями. Как следует из таблицы, превышения ЭН по подвижным формам характерны для Zn (в случае торфяных почв) и Cd (в случае минеральных и торфяных почв). Превышения ЭН в случае Cd особенно опасны в связи с его высокой токсичностью [Cocozza et al., 2008].

Анализ коэффициентов транслокации и дискриминации показал, что распределение биофильного Zn и токсичного Cd в биомассе древесных растений Южной Мещеры достаточно контрастно. К наиболее характерным закономерностям можно отнести: 1) активную транслокацию Zn в надземные органы и существенную аккумуляцию Cd в тканях корней; 2) повышение селективности транспортных систем древесных растений по отношению к Cd в направлении: корни < тонкие ветви < листья, что связано с необходимостью защиты фотосинтетического аппарата; 3) аккумуляцию избытка поглощенных металлов в коре гумидокатных (Zn) и ариданитных (Cd) видов; 4) барьерную функцию древесины в отношении Cd, обусловленную его преимущественным ксилемным транспортом в форме свободного иона Cd²⁺ [Conn, Gilliam, 2010; Hazama et al., 2015]. При этом возможной причиной снижения барьерной функции древесины осины по отношению к Cd является его повышенное хелатирование в ксилемном соке растений рода *Populus*, связанное с особенностями метаболизма тиоловых соединений [Schneider et al., 1994].

На рис. 1 представлены результаты изучения баланса Zn и Cd в лесных экосистемах Южной Мещеры. Как следует из рис. 1, Zn является слабodefицитным элементом, а Cd – избыточным. Главной причиной дефицитности Zn – типоморфного элемента кислых гумидных ландшафтов – является его активная миграция в водной среде и, как следствие, повышенный водный вынос. При этом биотический блок подтаежных экосистем способен иммобилизовать до 39% атмосферных выпадений биофильного Zn и менее 10% атмосферной поставки токсичного Cd (за счет аккумуляции в приросте древесины, коры стволов, тканей комля, а также накопления в ежегодно нарастающем слое торфа).

Различная биофильность рассматриваемых элементов проявляется также при сравнении масштабов их рециклической миграции с запасами почвенных подвижных форм (рис. 2). Доступные для биопо-

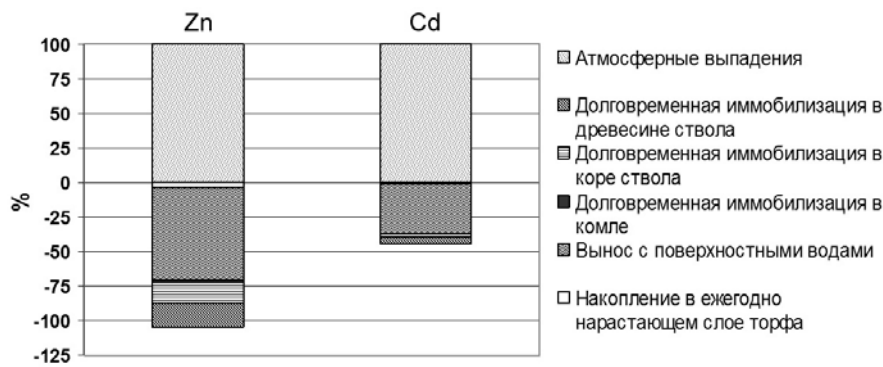


Рис. 1. Баланс Zn и Cd в лесных экосистемах Южной Мещеры.

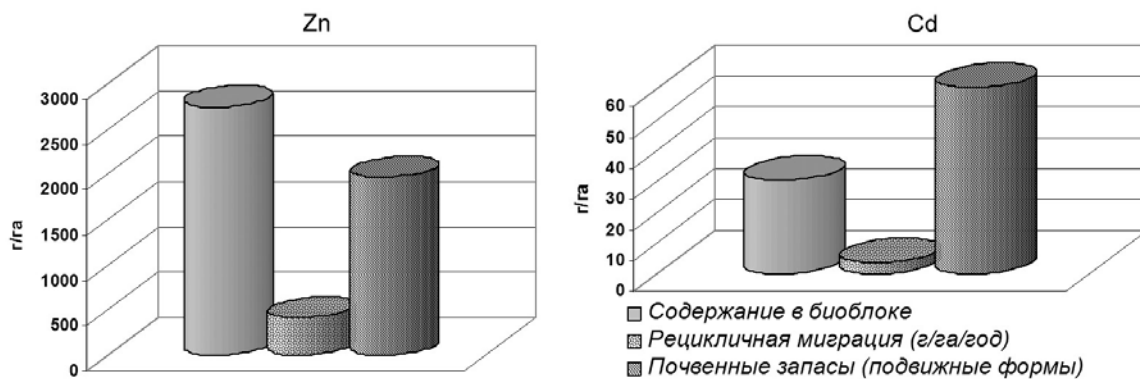


Рис. 2. Содержание Zn (а) и Cd (б) в биоблоке, масштабы их рециклической миграции и доступные для биопоглощения почвенные запасы в экосистемах Южной Мещеры.

глощения почвенные запасы биофильного Zn превышают масштабы его рециклической миграции в 4,8 раза. Для токсичного Cd масштабы рециклической миграции меньше почвенных запасов почти в 19 раз.

Литература

- Базилевич Н.И., Титлянова А.А., Смирнов В.В. и др. Методы изучения биологического круговорота в различных природных зонах. М.: Мысль, 1978. 183 с.
- Волков С.Н. Геохимическая эволюция кадмия в естественном и техногенном циклах миграции // Техногенез и биохимическая эволюция таксонов биосферы. Тр. Биогеохим. лаб. Т. 24. М.: Наука, 2003. С. 113-141.
- Железнова О.С., Тобратов С.А. Опыт ландшафтного анализа пространственных закономерностей продуктивности зональных экосистем Южной Мещеры // Известия Российской академии наук. Серия географическая. 2017. №6. С. 47-62. <http://dx.doi.org/10.7868/S0373244417060056>.
- Железнова О.С., Черных Н.А., Тобратов С.А. Цинк и кадмий в фитомассе древесных растений лесных экосистем: закономерности транслокации, аккумуляции и барьерных механизмов // Вестник РУДН. Серия «Экология и безопасность жизнедеятельности». 2017. Т. 25, №2. С. 253-270. <http://dx.doi.org/10.22363/2313-2310-2017-25-2-253-270>.
- Серегин И.В. Распределение тяжелых металлов в растениях и их действие на рост. Дис. ... докт. биол. наук. М., 2009. 333 с.
- Cocozza C., Minnocci A., Tognetti R. et al. Distribution and concentration of cadmium in root tissue of *Populus alba* determined by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray microanalysis // *iForest - Biogeosciences and Forestry*. 2008. Vol. 1, №1. P. 96-103.
- Conn S., Gilliam M. Comparative physiology of elemental distributions in plants // *Annals of Botany*. 2010. Vol. 105. № 7. P. 1081-1102. <http://dx.doi.org/10.1093/aob/mcq027>.
- Hazama K., Nagata S., Fujimori T., Yanagisawa S., Yooneyama T. Concentrations of metals and potential metal-binding compounds and speciation of Cd, Zn and Cu in phloem and xylem saps from castor bean plants (*Ricinus communis*) treated with four levels of cadmium // *Physiologia Plantarum*. 2015. Vol. 154. № 2. P. 243-255. <http://dx.doi.org/10.1111/ppl.12309>.
- Schneider A., Kreuzwieser J., Schupp R., Sauter J.J., Rennenberg H. Thiol and amino acid composition of the xylem sap of poplar trees (*Populus x canadensis 'robusta'*) // *Canadian journal of botany*. 1994. Vol. 72. № 3. P. 347-351. <http://dx.doi.org/10.1139/b94-046>.
- Tobratov S.A., Zheleznova O.S., Krivtsov V.A. Critical loads-based ecological control of heavy metal deposition in natural and anthropogenic ecosystems: trial study // *International Journal of Biology, Pharmacy and Allied Sciences*. 2016. Vol. 5. № 11. P. 3013-3028.

УГЛЕВОДОРОДЫ В ПОЧВАХ ГОРОДСКИХ ЭКОСИСТЕМ

Ю.А. Завгородняя, В.В. Демин

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва; zuu99@mail.ru

Развитие современного общества было бы невозможно без использования углеводородов (УВ). В пределах городских территорий активное использование содержащих углеводороды топлив и материалов привело к тому, что почвы в городе формируются в условиях повышенного техногенного углеводородного фона, так же, как и в местах интенсивной нефтедобычи. Оценка углеводородного состояния городских почв предполагает наличие четких представлений как о происхождении и источниках УВ, так и о форме их поступления в почвы, которая не меньше, чем химическое строение и физические свойства, определяет перераспределение и аккумуляцию УВ в почвенной среде. Большинство УВ в почву попадают в составе объектов природного или техногенного происхождения, дальнейшая трансформация которых определяет судьбу связанных с ними молекул УВ.

УВ петрогенного происхождения в городских почвах представлены в основном широким спектром нефтепродуктов с различной температурой кипения; уровень содержания в почвах города составляет ($n \times 100$) – ($n \times 1000$) мкг/г. Присутствие в почвах УВ легкой и среднекипящей фракции может быть связано с подпочвенным поступлением в районах подземного хранения топлив («дыхания резервуаров»), но, чаще всего, является результатом аварийных проливов автомобильных топлив при неправильной эксплуатации транспортных средств и обслуживающей техники. Загрязняющие топлива образуют в почве самостоятельную неводную фазу, обволакивающую почвенные частицы при высоких уровнях загрязнения или локализуясь на гидрофобных участках почвенных частиц при более низких уровнях. При такой форме загрязнения УВ с низкой температурой кипения очень быстро удаляются из верхнего слоя почвы за счет физического испарения. Основным процессом удаления УВ среднекипящей фракции из верхнего слоя почвы является биodeградация. Более гидрофобные УВ среднекипящей фракции могут связываться сажистыми частицами транспортных выхлопов, которые образуются при работе двигателя, и поступать в почву в форме аэральнх выпадений.

УВ фракции с высокой температурой кипения (алканы, алкены, полицикланы) в разных количествах присутствуют в почвах в зоне плотной городской застройки. Высококипящие УВ способны прочно сорбироваться на аэральнх и почвенных частицах и вместе с ними перераспределяться в пределах городских экосистем. Техногенными источниками УВ этой фракции являются различные масла, содержащие, в том числе и синтетические УВ (ПАО), смазочные материалы, топочные топлива, продукты истирания асфальта, покрышек, битумов и гудронов. Получаемый при хроматографическом анализе неразрешенный широкий «горб» из большого количества УВ-соединений с температурой кипения 250–450° – диагностический признак городского углеводородного загрязнения, характерного для верхних слоев почв. Сходную форму имеют хроматограммы УВ-фракции, выделенной из аэральнх пылевых частиц.

Биогенные УВ содержатся в городских почвах в количестве от $n \times 10$ до $n \times 100$ мкг/г, в верхних горизонтах их вклад в общее содержание УВ может достигать до 30%. Биогенные УВ представлены набором индивидуальных соединений, в основном, линейных алканов – их набор в составе органического вещества почвы определяется количественным вкладом всех источников поступления. Присутствуют также разветвленные гомологи алканов и цикланы, содержание которых (стеранов, андростанов, гопанов) может быть весьма значительным в торфосодержащих горизонтах городских конструктороземов и является хорошим диагностическим признаком данного вида почвенных конструкций. Источниками биогенных УВ, кроме искусственно вносимых торфов, являются лиственный и травяной опад, корневая, грибная и бактериальная биомасса, в том числе ризосферная; последняя выделяется набором алканов эндо- и экзопроисхождения, в котором отсутствует явное доминирование нечетных гомологов, типичное для растительных источников.

Биогенные УВ – обязательный составляющий компонент органического вещества почвы. Для зрелого растительного сообщества с ненарушенным биологическим круговоротом поведение биогенных УВ тесно связано с углеродным циклом эоценоза и при детальном исследовании может дать дополнительную возможность его изучения. Изменения спектра алканов отражают сезонную динамику пулов углерода в почве.

В верхнем горизонте слабонарушенных городских урбаноземов постоянно присутствует некоторое количество n -алканов (50–90% от общего содержания) в форме, достаточно защищенной от биodeструкции за счет связи с органо-минеральными поверхностями почвенных агрегатов, состав этих алканов сходен с УВ-составом основного источника растительного опада в почве. Для почв с развитым травянистым покровом как в ненарушенных фитоценозах, так и в окультуренных парковых экосистемах с регулярным скашиванием травы и отчуждением листового опада, основным агентом, определяю-

щим уровень содержания УВ, является корневая биомасса. Изменение в течение года в составе почвенных УВ относительного содержания алканов с короткой длиной цепи и четным количеством углеродных атомов отражает динамику запасов микробной биомассы - эти показатели повышаются во время листопада. При отсутствии травянистого покрова в почве под листопадным сообществом сезонная динамика содержания алканов более выражена и определяется полнотой деструкции детритной части листового опада, которая завершается в предлистопадный период. В глубоких негумусовых горизонтах почвы при отсутствии мощного источника растительных липидов (опада и травянистых корней) гомологический состав алканов определяет микробная биомасса, а результатом перераспределения УВ на минеральных частицах и их биотической дегградации является повышение относительного содержания высокомолекулярных гомологов.

В местах с высокой плотностью населения обязательным является изучение поведения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), считающихся индикатором техногенной нагрузки на экосистемы. Содержание ПАУ в городских почвах связано исключительно с антропогенной деятельностью и составляет $(n \times 0,1) - (n \times 1)$ мкг/г. ПАУ могут поступать в почвы в составе загрязняющих топлив (преимущественно нафталин и его гомологи), но основной их источник в городской среде – пиро-генный, поэтому внимание при анализе уделяют 16 неалкилированным гомологам, образующимся при горении и пиролизе органических соединений минерального и биогенного происхождения. Из-за высокой гидрофобности и стабильного химического состава ПАУ обладают относительно малой растворимостью, но быстро адсорбируются на аэрозольных и почвенных частицах. На твердых сажевых частицах аэрозоля сорбируется 90–95% ПАУ, поступающих в воздушную среду в составе выхлопов, дымов, при истирании шин и т.п. Распределение сажевых частиц в городских экосистемах и их поведение в почве в первую очередь определяют эти процессы для ПАУ.

Аэральные сажевые частицы, поступая в поверхностные горизонты почвы в результате сухого и мокрого осаждения, очень слабо мигрируют вглубь почвенного профиля из-за своей гидрофобности, но могут возвращаться в воздушную среду при пылении почвы. Верхние горизонты городских почв, обогащенные органическим веществом и биогенными УВ, становятся основной зоной депонирования техногенных УВ и источником их вторичной эмиссии. Таким образом, в пределах городских экосистем образуется круговорот несущих углеводороды частиц сажи, образующихся в результате антропогенной деятельности, и частиц почвенной пыли, также содержащих значительные количества биогенных и загрязняющих УВ.

В пылевых частицах более крупного размера, которые могут иметь как почвенное происхождение, так и являться результатом дезинтеграции дорожных покрытий, содержится значительное количество УВ, относящихся к высококипящей фракции нефтепродуктов. Содержание таких УВ в составе пылевых частиц, оседающих в местах с повышенной техногенной нагрузкой, на один-два порядка превышает содержание биогенных УВ в почвах, их годовое поступление с пылевыми выпадениями соизмеримо с уровнем содержания нативных УВ в верхнем почвенном слое толщиной 1–2 см или превышает его. При непосредственном поступлении этой фракции аэральной пыли в почву ее биодеградация происходит как разрушение самостоятельной УВ-содержащей гидрофобной фазы, скорости разрушения УВ с разной молекулярной массой при этом оказываются сходными.

Более мелкие сажевые частицы, источником которых в городском аэрозоле являются промышленные и транспортные выхлопы, относительно обогащены ПАУ. Сходный набор ПАУ в большинстве городских почв, не расположенных вблизи источников загрязнения, можно объяснить переносом, аккумуляцией и перемещением по профилю полиаренов в сорбированном состоянии вместе с сажевыми частицами. Низкомолекулярные трех-четырёхкольчатые гомологи ПАУ, которые конденсируются на внешних и внутренних поверхностях сажевых аэральных частицах при низких температурах сгорания углеродсодержащих соединений, в почвенных условиях могут легче десорбироваться с частиц и подвергаться биодеградации. Этим фактом, в частности, можно объяснить более низкое относительное содержание легких гомологов ПАУ в почвах, по сравнению с присутствующими в сопредельной воздушной среде твердыми аэрозолями. Повышать скорость десорбции ПАУ с сажевых частиц и их последующую биодеградацию в почве может наличие на поверхности частиц слоя среднекипящих предельных УВ, которые сорбируются на сажевых частицах автомобильных выхлопов в процессе сгорания дизельного топлива.

Один из путей выведения частиц из воздушной среды – поглощение надземной частью растений в результате импакции в поверхностный восковой слой листовых пластин, при этом дальнейшее попадание в почву может происходить вместе с растительным опадом. Эта форма поступления делает связанные с частицами УВ более доступными для биодеградации, так как при импакции частиц возможен переход сорбированных на них УВ в восковой слой (механизм экстракции за счет гидрофобных взаимодействий) и утилизация УВ вместе с компонентами растительных тканей за счет кометаболизма.

Таким же образом происходит биodeградация УВ, накапливающихся в листьях за счет молекулярного захвата устьицами.

С ростом интенсивности автотранспортных потоков в городах наиболее загрязненные территории переместились из промышленных зон в места компактного проживания населения. В пределах городских территорий, не относящихся к промзонам, с автомобильным транспортом связаны все формы и пути поступления УВ в почвы. Высокая плотность дорожной сети в городах приводит к тому, что транспортное загрязнение УВ носит не локальный, а общегородской характер. Количественное содержание высококипящих УВ в верхних слоях почв хорошо согласуется с расстоянием от транспортного источника загрязнения, при этом высокий уровень УВ-загрязнения типичен для всех территорий, не отгороженных от зоны транспортной активности зданиями или зелеными насаждениями. Накопления такого типа УВ связано с актуальным загрязнением приземного слоя воздуха

Распределение ПАУ в почвах городских зон может быть не связано с уровнем актуального загрязнения территории, так как определяется также величиной депонированного загрязнения, источники которого могут оказаться не связанными с существующей техногенной нагрузкой на урбоэкосистему. Для слаборазрушенных почв городских рекреационных и природных территорий накопление ПАУ связано с повышением атмотехногенной нагрузки, но современная скорость их аккумуляции низкая. Основная часть запасов полиаренов в верхних слоях почв сформировалась, по-видимому, за счет многолетнего общего повышенного городского фона загрязнения воздуха. В отличие от почв, расположенных в пределах городской застройки, в верхних слоях естественных почв крупной рекреационной зоны хорошо выражено сезонное варьирование. В зонах городской застройки высокий уровень загрязнения искусственных почв, на несколько порядков превышающий современное поступление в них ПАУ из атмосферы, указывает на отсутствие прямой связи пула ПАУ с этим источником. Высокое содержание ПАУ в верхнем слое конструкторземов может являться следствием многократного использования для создания искусственных почв материалов, подвергающихся постоянному техногенному воздействию (автомобильные выхлопы, пирогенные процессы и т.п.). В верхних горизонтах почв территорий плотной городской застройки состав ПАУ указывает на большой вклад транспортных выхлопов, как источника поступления несущих ПАУ сажевых частиц, по сравнению с почвами рекреационных зон. Однако, достоверной разницы в качественном составе ПАУ для конструкторземов и слаборазрушенных естественных почв получено не было.

Аэральный путь поступления техногенных УВ в почвы следует считать основным при формировании «городского» типа углеводородного загрязнения. Основная масса УВ находится в составе частиц аэрозолей, что во многом предопределяет дальнейшую судьбу поллютанов в урбоэкосистемах: вторичное аэральное рассеяние, скорости физической, химической и биологической деградации, возможности латеральной и вертикальной миграции.

ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К ФОРМИРОВАНИЮ ПРИОРИТЕТНОГО ПЕРЕЧНЯ ПЕСТИЦИДОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА В ГРУНТОВЫХ ВОДАХ

В.Н. Колупаева, И.В. Нюхина, Т.А. Бондарева

ВНИИ фитопатологии, Большие Вяземы; v.kolupaeva@vniif.ru

Введение. Пестицидная нагрузка в 2014 г. составила 0,484 кг/га пашни (по препарату) и 0,19 кг/га по д. в., что на 31% больше, чем в 2010 г. (Михайликова, 2015). Исследования свидетельствуют об обнаружении остатков пестицидов в грунтовых водах по всему земному шару. По результатам мониторинговых исследований чаще всего в грунтовых водах в концентрациях выше 0,1 мкг/л обнаруживаются атразин, бентазон, симазин, С-метолахлор, изопротурон, алахлор, МЦПА, диурон, тербутилазин, имидаклоприд, клопиралид, глифосат, диметоат, металаксил, метрибузин. В РФ экологический мониторинг пестицидов осуществляет Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет). Ежегодно по результатам мониторинга публикуется сборник (Мониторинг пестицидов..., 2014). Проводится мониторинг по 23 пестицидам в четырех десятках регионов РФ, главным образом, в почве и поверхностных водах, а что касается грунтовых вод, то отбирается менее десятка образцов в почвенных разрезах при неглубоком залегании подземных вод. Из 23 пестицидов, по которым проводится мониторинг Росгидромета, только семь разрешены к применению в РФ и входят в Каталог пестицидов и агрохимикатов (Государственный каталог..., 2016).

Было принято Распоряжение правительства РФ от 8 июля 2015 г. № 1316-р об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды, включающего 14 пестицидов (только 3 из них в настоящее время используются для защиты растений). Очевидно, что для разрешенных и запрещенных к

применению пестицидов возможные управленческие решения будут различны. При мониторинге исключенных из Каталога (Государственный каталог..., 2016) веществ основной задачей является установление фактов использования этих соединений и выявления источников загрязнений.

Что касается разрешенных к применению пестицидов, то в отличие от других загрязнителей техногенного характера мы в большинстве случаев точно знаем источники, локализацию и объемы их применения. В отличие от уже не используемых веществ, для разрешенных пестицидов имеются механизмы регулирования и регламентирования их поступления в окружающую среду. Таким образом, результаты мониторинга пестицидов в окружающей среде и, в частности, в грунтовых водах, должны быть отправной точкой для принятия решений по предотвращению неблагоприятных последствий для окружающей среды. Необходим послерегистрационный мониторинг пестицидов в окружающей среде, который являлся бы частью регистрационного процесса, и по результатам которого имела бы возможность вносить изменения в регламенты применения (дозы, сферы применения), вводить ограничения по применению в некоторых регионах или климатических зонах, вводить запрет на осенние обработки. Необходимы пересмотр и обновление перечня пестицидов, подлежащих контролю.

Очевидно, что не имеет смысла контролировать все 200 действующих веществ пестицидов, разрешенных к применению. Предложено для формирования списка приоритетных пестицидов-загрязнителей для мониторинга в грунтовых водах использовать количественные процедуры оценки риска, тем самым реализуя риск-ориентированный подход. Этот подход опирается на расчеты по модели PEARL, учитывающей свойства пестицидов и значимые факторы условий их применения, и сравнение прогнозных концентраций с критериями приемлемого риска.

Таким образом, целью работы является формулирование основных принципов формирования перечня пестицидов для контроля в грунтовых водах и определить предварительный список действующих веществ для мониторинга.

Объекты и методы исследований. *Сведения о пестицидах.* Расчеты проводили для 180 пестицидов, разрешенных в РФ для применения. В качестве источника информации о свойствах пестицидов, требующихся для параметризации модели PEARL, использовали наиболее всеобъемлющую базу – PPDB (Pesticide Properties Database, 2016), где приведены данные о физико-химических свойствах, экотоксичности, поведению в окружающей среде действующих веществ пестицидов. Регламенты применения получали из каталога (Государственный каталог пестицидов..., 2016), а ПДК в воде водоемов – из перечня гигиенических нормативов (Гигиенические нормативы..., 2013).

Модель PEARL. Расчеты концентраций пестицидов в почвах проводили с использованием модели PEARL и стандартных сценариев входных данных регионов РФ.

Модель PEARL (Tiktak et al., 2000; Leistra et al., 2000) использует закон Дарси и уравнение Ричардса для описания потоков влаги в насыщенной и ненасыщенной почве; уравнение Ван-Генухтена для аппроксимации основной гидрофизической характеристики; конвективно-дисперсионное уравнение, включая диффузию пестицида в газовой фазе с зависимой от температуры константой Генри, для описания перемещения растворенных веществ в почве; сорбционную модель Фрейндлиха, учитывающую равновесную и неравновесную сорбцию; уравнение кинетики первого порядка с учетом влияния влажности, температуры и глубины на скорость разложения пестицида; пассивное поглощение вещества растениями.

Стандартные сценарии входных данных. Стандартный сценарий представляет собой совокупность климатических, почвенных и агрономических показателей, характеризующих определенный сельскохозяйственный регион и являющийся набором входных данных для математической модели. В ФГБНУ ВНИИФ были разработаны стандартные сценарии климатических и почвенных условий девяти сельскохозяйственных регионов Российской Федерации, которые реализованы в качестве входных файлов и баз данных для имитационной модели PEARL (Колупаева, Горбатов, 2015). Ранее было определено, что Нижний Новгород, Москва, Псков, Владивосток характеризуются высокой предрасположенностью к миграции пестицидов, Новосибирск, Курск и Краснодар – средней, а Курган и Саратов – низкой (Колупаева, Горбатов, 2016). В расчетах в качестве входных данных метеоусловий и почвенных свойств использовали один из наиболее чувствительных к миграции пестицидов сценарий – Москва.

Моделирование миграции пестицидов в грунтовые воды. При проведении расчетов предполагали, что пестициды вносят в почву путем опрыскивания (без культуры) в максимальной рекомендованной дозе ежегодно в течение 20 лет. В результате моделирования рассчитывали средневзвешенные годовые концентрации пестицидов на глубине 1 м за 20 лет, которые далее ранжировали для определения 80% персентилля по погодным условиям (80% персентиль по почвенным свойствам был определен экспертами при разработке стандартных сценариев).

Результаты и обсуждение. Математическая модель PEARL позволяет учитывать влияние погодных, почвенных и агрономических условий на поведение пестицидов и рассчитывать концентрации

токсикантов в почве и грунтовых водах для различных комбинаций климат – почва – регламенты применения. Сведения о климате и почвенных свойствах закладываются в стандартных сценариях регионов РФ, которые реализуются в виде баз данных и служат входными файлами к моделям. Вероятностный подход реализовался выбором почв для сценария региона и учетом влияния климатических условий путем ранжирования прогнозных концентраций за 20 лет непрерывного применения. Полученные расчетные концентрации действующих веществ пестицидов в стоке грунтовых вод служили для оценки риска применения пестицидов. Для этого их сравнивали с критериями приемлемого риска.

Было предложено использовать трехуровневую схему оценки риска. На *первом этапе* определяли соединения с высоким риском миграции. Основным критерием оценки считали величину прогнозной концентрации. Все пестициды были разделены на 3 класса в зависимости от значения прогнозной концентрации: риск миграции высокий – концентрация ≥ 10 мкг/л (или во 2-ом варианте расчета ≥ 1 мкг/л); риск миграции умеренный – < 10 мкг/л и $\geq 0,1$ мкг/л (или во втором варианте расчета < 1 мкг/л и $\geq 0,1$ мкг/л); риск миграции низкий – расчетная концентрация которых ниже $< 0,1$ мкг/л. Вещества с высоким риском миграции включались в перечень пестицидов, подлежащих мониторингу в грунтовых водах. Было проведено два расчета: в первом варианте пороговой считали концентрацию пестицида в грунтовых водах выше 10 мкг/л, во втором – выше 1 мкг/л.

На *втором этапе* для пестицидов, не вошедших в перечень на 1-ом этапе и имеющих умеренный и низкий риск миграции, определяли риск для млекопитающих. Для этого сравнивали прогнозные концентрации пестицидов в грунтовых водах ($C_{гв}$) с предельно-допустимыми концентрациями пестицидов в воде водоемов питьевого назначения (Гигиенические нормативы, 2013). Было предложено выделить три класса риска для млекопитающих в зависимости от величины коэффициента R , равного отношению ПДК к прогнозной концентрации: риск для млекопитающих высокий, если концентрации выше ПДК ($R = ПДК/C_{гв} < 1$); риск умеренный, если концентрация ниже ПДК менее, чем в 10 раз ($1 \leq R < 10$); риск низкий, если концентрация ниже ПДК более, чем в 10 раз ($R \geq 10$). Пестициды с высоким и умеренным риском для млекопитающих также включались в перечень подлежащих мониторингу и контролю веществ.

На *третьем этапе* проводили оценку риска для водных организмов, при этом полагали, что грунтовые и поверхностные воды являются тесно связанными между собой природными объектами. В перечень включали пестициды с высоким риском для гидробионтов, когда концентрация превышала показатель токсичности ($R = LC_{50}(NOEC)/C_{гв} < 1$).

Согласно результатам первого варианта расчетов в перечень пестицидов для мониторинга вошло 41 соединение, из них 19 характеризуются высоким риском миграции, 17 – высоким и умеренным риском для млекопитающих и умеренным риском миграции, 5 – высоким риском для водных организмов. По второму варианту расчета, когда риск миграции считался высоким при прогнозной концентрации выше 1 мкг/л, в список было включено 47 пестицидов: 40 из них характеризуются высоким риском миграции, 5 – умеренным риском для млекопитающих и 2 – высоким риском для водных организмов.

При оценке риска миграции, когда критерием для включения в перечень являлась прогнозная концентрация, в список вошло 19 и 40 пестицидов по первому ($C_{гв} > 10$ мкг/л) и второму ($C_{гв} > 1$ мкг/л) вариантам расчетов соответственно. В основу этого критерия положена величина прогнозной концентрации пестицида в воде. В перечень для мониторинга попали гербициды бентазон, МЦПА, тербутилазин, клопиралид, метрибузин, фунгицид – металаксил и инсектицид – имидаклоприд. Все эти соединения обнаруживаются в грунтовых водах при мониторинге в других странах. По двум критериям – риску миграции и опасности для млекопитающих – в список вошло 36 и 45 пестицидов по двум вариантам расчетов соответственно. По трем критериям, включая риск для водных организмов, в список вошло 40 и 47 веществ, что составило 23 и 26% от всех пестицидов по первому и второму варианту расчетов соответственно.

Выводы. Выбор приоритетных пестицидов для мониторинга в грунтовых водах, из числа разрешенных в РФ, должен быть основан на следующих принципах.

1. *Избирательность.* Не следует измерять концентрации всех пестицидов, разрешенных к применению, отбор приоритетных соединений для мониторинга является важной научной и практической задачей.

2. *Риск-ориентированный подход к выбору пестицидов, подлежащих мониторингу.* Предлагается оценивать риск пестицидов для грунтовых вод, сравнивая прогнозные концентрации в грунтовых водах с критериями приемлемого риска. Проведение прогноза за большой промежуток времени (20 лет ежегодного применения) и выбор почв для стандартных сценариев позволяют определить концентрацию пестицида в стоке, вероятность достижения которой равна 80%.

3. *Комплексный подход.* Оценка риска проводится по уровню содержания в грунтовых водах (энвайронментальная составляющая), по риску для млекопитающих (антропоцентрическая составляющая) и по риску для водных организмов (ихтиоцентрическая составляющая).

4. *Региональный подход.* При выборе пестицидов для мониторинга учитываются климатические и почвенные условия, влияющие на загрязнение грунтовых вод в реальных условиях применения, агрономические условия, включающие регламенты применения и набор культур, используемых на этой территории (что учитывается моделью), а также объемы применения пестицида в данном регионе.

5. *Пошаговый подход к определению перечня пестицидов, подлежащих мониторингу.* Неправильный выбор пестицидов для мониторинга может привести к экологическому ущербу в случае, если пестицид с высоким риском не попадет в перечень, и необязательным затратам, если пестицид с низким риском попадет в перечень. Предлагается использовать многоуровневую систему отбора, в которой на первом этапе для составления перечня используется моделирование. На втором этапе проводятся трехлетние лизиметрические исследования для подтверждения реальной опасности миграции пестицида.

6. *Выработка управленческих решений по контролю пестицидов в грунтовых водах.* Важной целью мониторинга пестицидов в грунтовых водах является выработка мер по снижению неблагоприятных последствий применения пестицидов для грунтовых вод, вплоть до ограничения их использования.

Литература

- Михайликова В.В., Стребкова Н.С., Говоров Д.Н., Живых В. 2015. Применение пестицидов в Российской Федерации. — Защита и карантин растений, № 11, с. 12-14.
- Мониторинг пестицидов в объектах природной системы РФ в 2013 году. 2014. Ежегодник. – Обнинск: ФГБУ ВНИИГМИ-МЦД, 72 с.
- Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: URL <http://mcx.ru/ministry/departments/departament-rasteniiovodstva-mekhanizatsii-khimizatsii-i-zashchity-rasteniy/industry-information/info-gosudarstvennaya-usluga-po-gosudarstvennoy-registratsii-pestitsidov-i-agrokhimikatov/> (дата обращения 10.07.2017).
- PPDB - Pesticide Properties Database [Электронный ресурс]. - Режим доступа: URL <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm> (дата обращения 15.08.2016).
- ГН 1.2.3111-13. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень). - 2013. - 118 с.
- Tiktak A. Pesticide Emission at Regional and Local scales: Pearl version 1.1. / Tiktak, A., van den Berg, F., Boesten, J.J.T.I., Leistra, M., van der Linden, A.M.A. and van Kraalingen, D. // User Manual. RIVM report 711401008, Alterra report 29. 2000. – p. 144.
- Leistra, M., van der Linden, A.M.A., Boesten, J.J.T.I., Tiktak, A. and van den Berg, F. 2000. PEARL model for pesticide behaviour and emissions in soil-plant systems. Description of processes. Alterra report 13, RIVM report 711401009. 2000. – p. 107.
- В.Н. Колупаева, В.С. Горбатов. 2015. Моделирование миграции пестицидов в грунтовые воды с помощью модели PEARL и стандартных сценариев регионов России. – В сб.: Актуальні проблеми дослідження довкілля, т. 2. - Суми: СумДПУ ім. А. С. Макаренка, с. 161-166.
- Колупаева В.Н., Горбатов В.С. 2016. Оценка уязвимости регионов России к миграции пестицидов в грунтовые воды. – В сб.: Тезисы докладов VII съезда Общества почвоведов им. В.В. Докучаева и Всероссийской с зарубежным участием научной конференции (Белгород, 15-22 августа 2016г.), ч. I/ отв. ред.: С.А.Шоба, И.Ю.Савин. - Москва – Белгород: Издательский дом “Белгород”, с. 356-357.

ПОГЛОЩЕНИЕ И МИГРАЦИЯ МЕДИ В ПОЧВАХ С ВНЕСЕНИЕМ ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА¹

К.А. Колчанова, Н.Ю. Барсова, С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, А.А. Степанов
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва; kolchanovakseniia@yandex.ru

Введение. Одним из способов детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами (ТМ), является использование гуминовых препаратов. Многие работы подтверждают эффективность их использования, однако есть и такие работы, которые показывают увеличение подвижности металлов при внесении препаратов. Целью данной работы было оценить действие гуминового препарата «Экстра» на поглощение и миграцию меди в почве.

Объекты и методы. Полевой модельный опыт был проведен в открытых десятилитровых пластиковых сосудах, в которых был создан профиль искусственной почвы.

Верхний слой — органоминеральный горизонт — представлял собой смесь песка (рН 7,4), торфа (5,50) и легкого суглинка (рН 5,30), взятых в соотношении 1:1:1 по объему. Под ним располагался слой из легкого суглинка (рН 5,30). Ниже лежал дренаж из гравия. На самом дне сосудов располагались трубки с отводом просочившейся влаги в канистры для сбора лизиметрических вод.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-05-00755.

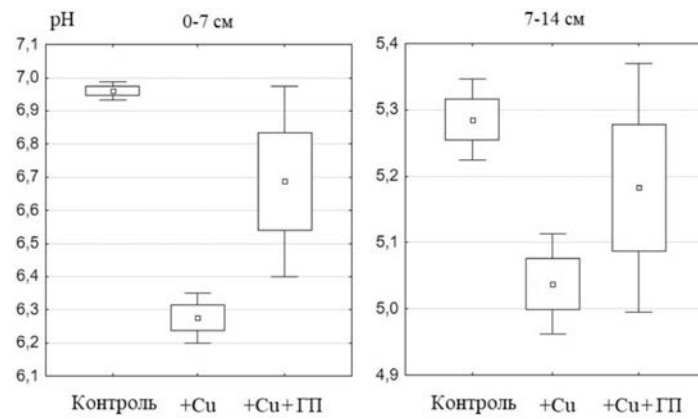


Рис. 1. Значения актуальной кислотности почв полевого опыта.

Опыты были заложены в трех вариантах в двукратной повторности:

1 и 2 — контрольный вариант

3 и 4 — вариант с добавлением только меди

5 и 6 — вариант с добавлением меди и гуминового препарата.

Медь вносили при закладке опыта в форме $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в сухом растертом состоянии в верхний слой. Гуминовый препарат был внесен в жидком виде путем опрыскивания субстрата с поверхности. Сосуды выдерживались под открытым небом с июля по октябрь с дополнительной имитацией осадков, ввиду сухого лета и осени. Было собрано две порции лизиметрических вод.

В твердой и жидкой фазе почв опыта были определены кислотно-основные показатели, содержание и качество органического вещества, состояние меди в почве.

Обсуждение результатов. Гуминовый препарат «Экстра» представляет собой жидкий концентрированный раствор гумата калия (рН 7,16). Массовая доля органического вещества ~ 5,5 %. В препарате 80% органического углерода приходится на углерод гуминовых кислот. Амфифильное распределение препарата на 54% представлено гидрофильной фракцией.

В почвах опыта после трех месяцев инкубации установились значения рН ниже 7,00 (рис. 1). Внесение меди вызывает существенное подкисление среды. Внесение нейтрального гуминового препарата смягчает это действие.

Такая же закономерность наблюдается для нижнего слоя.

Содержание углерода органических веществ ($\text{C}_{\text{орг}}$) в почве контрольного варианта верхнего слоя составляет 4,15%, в варианте опыта с внесением меди — 4,32%. Так как медь является токсичной для микробиоты и угнетает процессы ее жизнедеятельности, то процесс минерализации органического вещества замедляется. Поэтому после проведения опыта в варианте с внесением металла углерода остается больше, чем в контроле. В вариантах опыта с внесением гуминового препарата $\text{C}_{\text{орг}}$ увеличивается до 4,88% за счет добавления углерода с препаратом.

В нижнем слое органического вещества содержится всего около 1,6%, и статистически значимой разницы между вариантами опыта нет.

Большая часть внесенной меди остается в верхнем слое почвы. В кислотную вытяжку из него переходит в среднем 84% от внесенной меди. Среднее содержание меди составляет 1037 мг/кг, что превышает концентрацию в контроле более чем в 200 раз.. Среднее содержание меди в нижележащем слое почвы возрастает в семь раз по сравнению с контролем. Внесение гуминового препарата усиливает миграцию металла по профилю почвы. Количество меди в нижнем слое пятого и шестого сосудов в 1,8 раза выше, чем в этом слое почвы третьего и четвертого сосудов. При этом, и в верхнем слое почвы 5 и 6 сосудов кислоторастворимой меди немного больше, чем в третьем и четвертом сосудах. Доля прочно сорбированной меди (не экстрагируемой 1н HNO_3) уменьшается в присутствии гуминового препарата, что способствует большей миграции меди.

Для получения более полной информации о состоянии меди в почве опыта было проведено последовательное фракционирование меди сначала хлоридом магния, затем ацетат-аммонийным буфером (ААБ) и затем ЭДТА (рис. 2).

В верхнем слое (рис. 2а) в эти вытяжки в сумме переходит 88–96% от общей меди. По сравнению с контрольным вариантом, внесение меди приводит к увеличению доли меди, переходящей в ААБ.

Для варианта, загрязненного только медью, на обменную форму, извлекаемую хлоридом магния, приходится всего около 4% внесенной меди. Вытяжкой ААБ с рН 4,8 извлекается медь, в основном осажденная в виде гидроксидов. И по сравнению с обменными формами, ее количество увеличивается

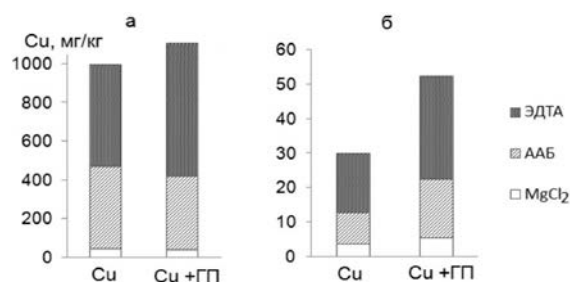


Рис. 2. Содержание меди в верхнем (а) и нижнем (б) слоях при последовательном фракционировании из почвы полевого опыта.

в 10 раз. Еще больше меди переходит в вытяжку ЭДТА, примерно половина всей суммы. И еще больше в эту вытяжку переходит меди в варианте с внесением гуминового препарата, как в абсолютных величинах, так и в процентном отношении.

В нижний горизонт (рис. 2б) попадает всего 8–11% от внесенного количества меди. Поэтому содержание кислото-растворимой меди в этом горизонте на порядок меньше, чем в верхнем. Заметного изменения между соотношениями фракций меди при внесении ГП не наблюдается.

Общее количество меди, вынесенной в лизиметрические воды, составило всего 0,1% для «медных» вариантов и в три раза больше для вариантов с внесением гуминового препарата (табл. 1).

Как говорилось выше, было отобрано две порции лизиметрических вод. В табл. 2 приведена характеристика второй порции лизиметрических вод, отобранной через три недели после первой. Внесение меди подкисляет лизиметрические воды, а дополнительное внесение ГП смягчает это действие. Так же в варианте с внесением гуминового препарата содержание водорастворимого органического вещества (ВОВ) в 2,5 раза выше, чем в «медном» варианте, а значит и меди в нем оказывается примерно в два раза больше. При этом содержание меди в виде свободных ионов здесь крайне мало, так как почти вся медь связана с ВОВ.

Качественно органическое вещество водных вытяжек и лизиметрических вод представлено двумя группами фракций – гидрофильной (ГФЛ) и гидрофобной (ГФБ), причем на долю ГФЛ-фракции приходится примерно 80% (рис. 3). Внесение в почву гуминового препарата увеличивает содержание

Таблица 1. Общее количество меди в лизиметрических водах

| Вариант опыта | Сu, мг/сосуд | Сu, в % от внесенной |
|---------------|--------------|----------------------|
| +Cu | 3,58 | 0,08 |
| | 4,53 | 0,10 |
| +Cu +ГП | 12,18 | 0,28 |
| | 14,39 | 0,33 |

Таблица 2. Характеристика второй порции лизиметрических вод модельного опыта

| Вариант опыта | pH | Общая концентрация Сu, мкмоль/л | Активность Сu, мкмоль/л | С _{ВОВ} , мг/л |
|---------------|-------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Контроль | 7,33 ± 0,04 | 0,48 ± 0,01 | < 0,1 | 16,70 ± 0,10 |
| +Cu | 5,47 ± 0,03 | 20,93 ± 5,80 | 0,87 ± 0,08 | 16,60 ± 1,50 |
| +Cu +ГП | 6,95 ± 0,12 | 40,13 ± 10,23 | < 0,1 | 40,45 ± 2,95 |

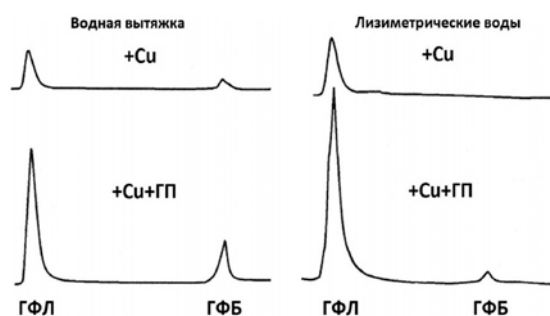


Рис. 3. Амфифильные распределения для ВОВ и водных вытяжек.

обеих фракций. Данные по лизиметрическим водам и водным вытяжкам показывают, что гидрофобная фракция сорбируется почвой, в лизиметрических водах ее остается менее 6%. Медь мигрирует за пределы почвенного профиля, в основном, с гидрофильной фракцией водорастворимого органического вещества.

Выводы. На состояние меди в загрязненной почве исследуемый гуминовый препарат оказывает двоякое действие. Результаты последовательного фракционирования почвенных соединений меди свидетельствуют, что внесение гуминового препарата способствует иммобилизации меди за счет увеличения содержания фракции, связанной преимущественно с органическим веществом твердой фазы.

Результаты исследования состояния меди в жидкой фазе почв, в который вносили гуминовый препарат свидетельствуют о мобилизации меди в таких почвах. Внесение гуминового препарата способствует увеличению общего содержания меди в жидкой фазе почвы, что усиливает риск миграции металла по профилю почвы и переход в сопредельные среды. Миграция металла в почве осуществляется в составе комплексов меди с гидрофильной фракцией водорастворимых органических веществ.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ, СВЯЗАННОЕ С АВТОТРАНСПОРТОМ

Д. В. Ладонин

Факультет почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва; ladonin@inbox.ru

Воздействие автотранспорта на почвы и другие компоненты окружающей среды уже давно превратилось в мощный и постоянно действующий фактор, влияющий на ее качество. Сегодня мы наблюдаем, с одной стороны, за попытками снизить это воздействие на организационном и законодательном уровне, но, с другой стороны, рост населения, необходимость поддержания хозяйственных связей приводят к росту автотранспортной нагрузки на окружающую среду.

Загрязнение почв тяжелыми металлами, связанное с автотранспортом, не ограничивается только лишь проблемой выхлопных газов, как обычно считается. Оно является структурированным и состоит из нескольких взаимосвязанных блоков (рис. 1).

Рассмотрим отдельные компоненты данной схемы на примере почв г. Москвы. В качестве объектов исследования были выбраны поверхностные (0–10 см) пробы почв, расположенных на линии, перпендикулярной Московской кольцевой автомобильной дороге (МКАД), в районе Кузьминского лесопарка (Юго-Восточный административный округ (ЮВАО) г. Москвы). Пробы и дорожную пыль отбирали на расстоянии 0,3; 1,0; 2,5; 5,0; 8,4; 14; 25 и 56 м от края асфальтобетонного покрытия.

Эксплуатационный износ автотранспорта. Загрязняющие вещества – любые тяжелые металлы, входящие в состав изнашиваемых частей, деталей и механизмов автотранспорта:

- Компоненты сталей и сплавов (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Zn, Mo и др.);
- Примеси в составе резины (Zn);
- Компоненты тормозных колодок (Cu).

Метод исследования – анализ состава техногенных геохимических аномалий. Так как выделение техногенной геохимической аномалии требует обширного экспериментального материала, нами были использованы данные предыдущего исследования (Пляскина, Ладонин, 2009). Так, на рис. 2 представлена техногенная геохимическая аномалия, наблюдаемая нами в почвах вблизи дорог с высокой автотранспортной нагрузкой.

Унаследованное загрязнение. Унаследованное загрязнение почв тяжелыми металлами, связанное с автотранспортом, в первую очередь ассоциируется с использованием с 1923 по 2002 гг. тетраэтилсвинца, как наиболее эффективной и дешевой антидетонационной добавки к автомобильному бензину. После прекращения использования этилированного бензина свинец, прочно связавшийся с почвой, остается в ней. На рис. 3 показано содержание свинца в почвах и дорожной пыли возле МКАД, а на рис. 4 – результаты фракционного состава свинца в почвах.



Рис. 1. Загрязнение почв тяжелыми металлами, связанное с автотранспортом.

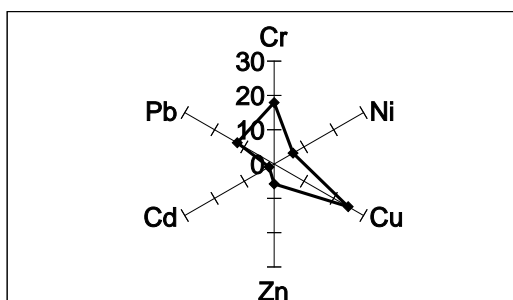


Рис. 2. Пример техногенной геохимической аномалии в почвах, расположенных рядом с дорогами с высокой автотранспортной нагрузкой (цифры на осях – коэффициенты концентрации).

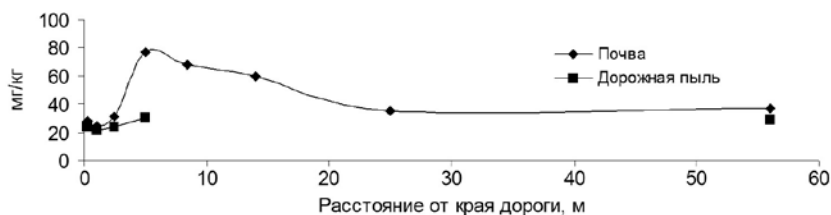


Рис. 3. Свинец в почвах и дорожной пыли возле МКАД.



Рис. 4. Фракционный состав свинца в почвах возле МКАД.

Реконструкция дороги в конце 90-х годов потребовала насыпки нового грунта, не загрязненного свинцом. Поэтому содержание свинца в непосредственной близости от МКАД (первые три точки) не отражает многолетнего загрязнения территории продуктами сгорания этилированного бензина. Современный максимум содержания свинца, зафиксированный нами, расположен за границей земляных работ (5 м от МКАД). Так как свинец больше не поступает в почву, то содержание его в дорожной пыли ниже, чем в почве. Об унаследованном загрязнении свидетельствуют: отсутствие четкой зависимости содержания от расстояния до источника загрязнения; отсутствие увеличения количества и доли непрочно связанных с почвой фракций; низкая доля остаточной фракции и высокая доля фракций, прочно связанных с почвой.

Износ и разрушение элементов транспортной инфраструктуры. Дорожные ограждения, столбы и другие металлоконструкции транспортной инфраструктуры в настоящее время изготавливают из оцинкованной стали. Под воздействием климата и уборочной техники происходит окисление и отрыв цинка с поверхности конструкций и загрязнение этим элементом придорожной территории.

На рис. 5 показано содержание цинка в почвах вблизи МКАД, а на рис. 6 – фракционный состав цинка. Так как в настоящее время происходит интенсивное поступление цинка на придорожную территорию, то, в отличие от свинца, содержание цинка в дорожной пыли превосходит его содержание в почве (рис. 5). О высокоинтенсивном современном загрязнении также свидетельствуют (рис. 6): четкая

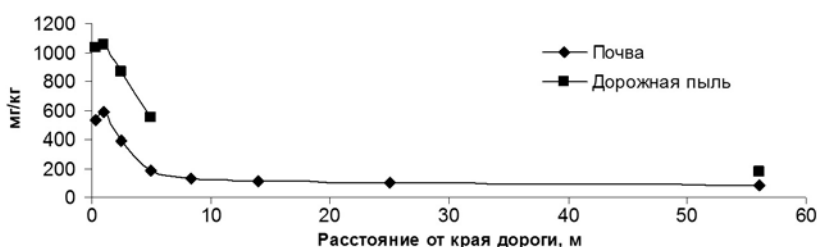


Рис. 5. Цинк в почвах и дорожной пыли вблизи МКАД.

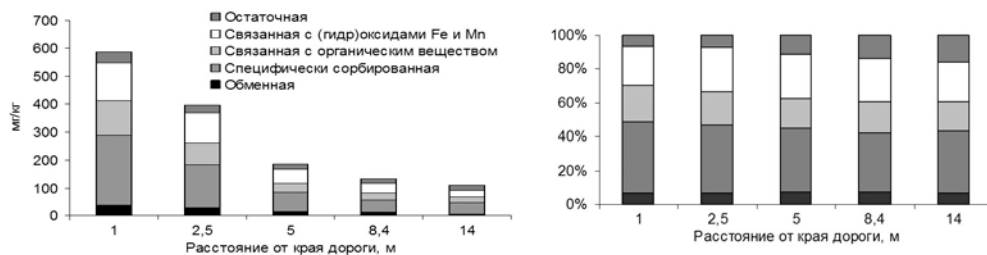


Рис. 6. Фракционный состав цинка в почвах вблизи МКАД.

зависимость между содержанием и расстоянием до источника загрязнения; высокая доля непрочной связанной с почвой фракций во всех почвах зоны воздействия; низкая доля остаточной фракции и фракций, прочно связанных с почвой, во всех почвах зоны воздействия.

Компоненты выхлопных газов. В настоящее время загрязняющими веществами, связанными с работой двигателей внутреннего сгорания, содержание которых в объектах окружающей быстро растет, являются элементы платиновой группы (ЭПГ). На рис. 7 показано содержание платины и палладия в почвах и дорожной пыли вблизи МКАД, на рис. 8 – отношение Pt/Pd в почвах и степень извлечения кислоторастворимых соединений Pt и Pd из почв вблизи МКАД.

Для платины, палладия и родия (на рисунке не показан) характерно более чем двукратное превышение содержания этих элементов в дорожной пыли над содержанием в почве и постепенное убывание содержания по мере удаления от МКАД.

Данные, представленные на рис. 8, показывают, что вблизи проезжей части формируется техногенная ЭПГ-аномалия, во многом представленная окисленными соединениями этих элементов. Как показывают наши предыдущие исследования (Ладонин, 2018), элементные отношения и уровни содержания ЭПГ в почвах и уличной пыли ЮВАО г. Москвы соответствуют значениям, характерным для выбросов двигателей внутреннего сгорания (рис. 9).

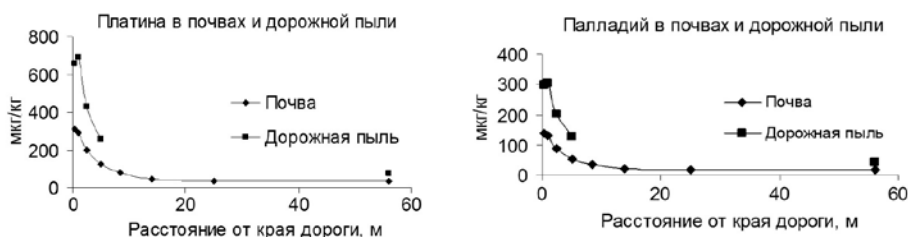


Рис. 7. Содержание платины и палладия в почвах и дорожной пыли вблизи МКАД.

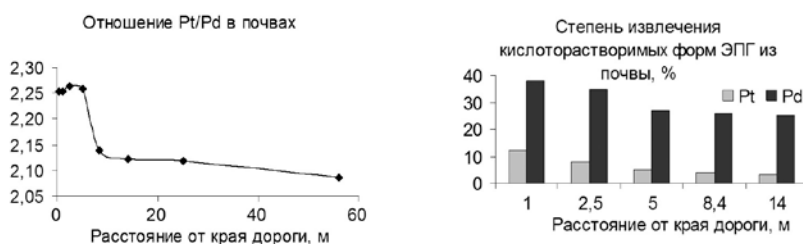


Рис. 8. Отношение Pt/Pd в почвах и степень извлечения кислоторастворимых соединений платины и палладия из почв вблизи МКАД.

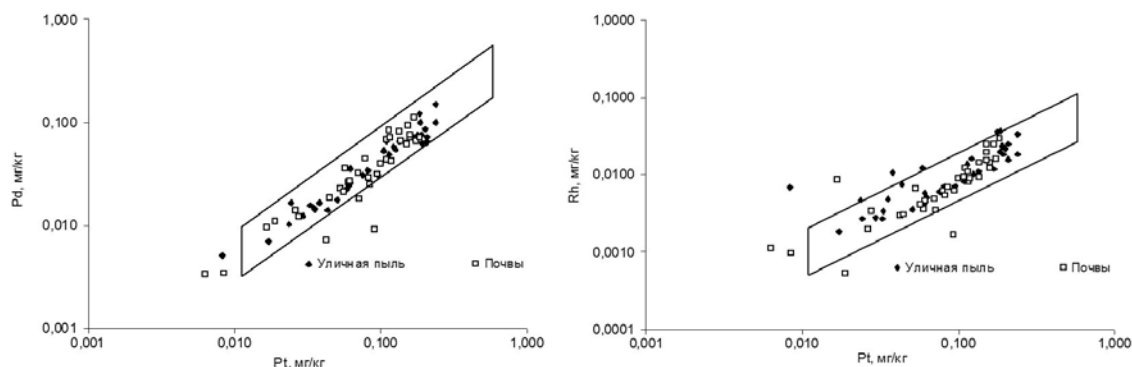


Рис. 9. Элементные отношения ЭПГ в почвах и уличной пыли ЮВАО. Выделенные области соответствуют выбросам автомобилей с каталитическими нейтрализаторами выхлопных газов (Ely et al., 2001).

Литература

- Ладонин Д. В. Элементы платиновой группы в почвах и уличной пыли Юго-Восточного административного округа г. Москвы. Почвоведение, 2018, №3, с. 274-283.
- Пляскина О. В., Ладонин Д. В. Загрязнение городских почв тяжелыми металлами. Почвоведение, 2009, № 7, с. 877-885.
- Ely J. C., Neal C. R., Kulpa C. F., Schneegurt M. A., Seidler J. A. and Jain J. C. Implications of platinum group element accumulation along U.S. roads from catalytic-converter attrition. Environ. Sci. Technol. 2001, v. 35, p. 3816-3822.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДООБРАЗОВАНИЯ Zn В ПОЧВАХ
РАЙОНА ПРИРОДНОГО ОТСТОЙНИКА ХИМИЧЕСКОГО ЗАВОДА¹**

**Т.М. Минкина*, Д.Г. Невидомская*, Т.В. Бауэр*, С.С. Манджиева*, А.В. Барахов*,
Д.В. Брень*, Е.Ю. Константинова**, В.Г. Линник*** ******

**Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону; tminkina@mail.ru*

***Институт наук о Земле Тюменского государственного университета, Тюмень;
konstantliza@gmail.com*

****Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

*****МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва; linnik@geokhi.ru*

Введение. Поступлению тяжелых металлов (ТМ) в наземные и аквальные экосистемы способствуют крупные предприятия химической промышленности, оказывающие большое давление на окружающую среду через свои выбросы (газообразные, жидкие и твердые). Особенно экологические риски возрастают для почв, расположенных в поймах рек, что обусловлено их положением в нижней части каскадной ландшафтно-геохимической системы (Глазовская, 1988). Составной частью экологической экспертизы традиционно являются данные о содержании ТМ, так как эти химические элементы входят «в группу риска», т.е. могут стать загрязняющими ландшафт веществами.

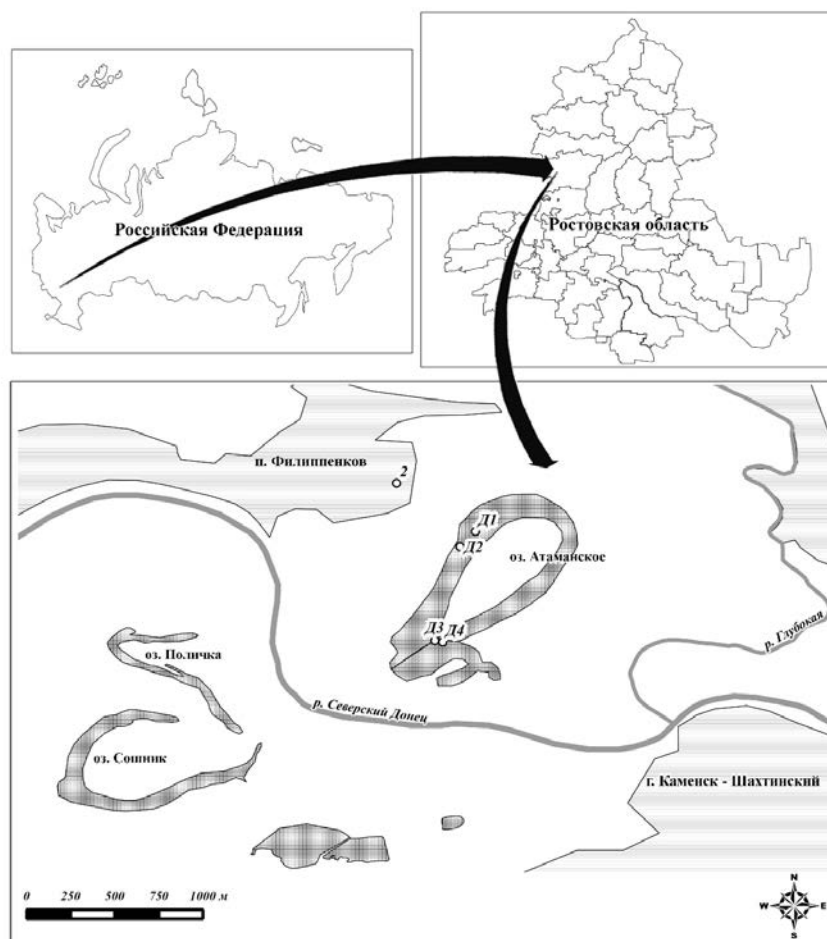
Город Каменск-Шахтинский Ростовской области (Россия) является примером, когда многолетняя антропогенная деятельность сказывается губительно на прилегающих наземных и водных экосистемах. Строительство крупного промышленного центра с химическими заводами и производствами в городе в 50-х годах прошлого века привело к тому, что в долине реки Северский Донец были размещены пруды-отстойники и шламонакопители. Для этих целей использовались естественные озера в пойме реки Северский Донец. Систематический сброс промышленных стоков в эти озера и «аварийные» выбросы прямо на территории пойменных ландшафтов продолжался до середины 90-х годов. В результате природные экосистемы были уничтожены, техногенные озера-приемники промышленных стоков и шламонакопители превратились в опаснейший источник вторичного загрязнения окружающей среды. Вследствие фильтрации иловых вод из озер-отстойников под ними образовался ореол сильно загрязненных подземных вод, особенно Zn (Приваленко и др., 2000).

Цель работы – изучение аккумуляции и трансформации Zn в высокозагрязненных техногенно-трансформированных почвах, особенности его взаимосвязи с компонентами органо-минеральной матрицы почв методами химического фракционирования и комплекса рентгеновских синхротронных методов.

Объекты и методы. Исследовалась прилегающая территория озера Атаманского, которое находится в пойме реки Северский Донец – главного притока реки Дон (Ростовская область, Россия). Для целей данной работы было выбрано 4 площадки мониторинга с высокими уровнями техногенного загрязнения, прилегающих к озеру. Почва площадки мониторинга №2 является фоновой, так как удалена на 2 км от источника загрязнения (рисунок) и представлена лугово-черноземной почвой (Безуглова, Хырхырова, 2008; Почвенная карта Ростовской..., 1988). Техногенно-трансформированные почвы площадок Д1–Д4, согласно классификации и диагностики почв России (2004), относятся к хемоземам (рисунок).

Валовое содержание Zn в почвах определяли рентген-флюоресцентным методом на спектроскане МАКС-GV. Состав соединений Zn в почвах определен методом последовательного фракционирования, предложенным Tessier et al. (1979). Данный метод обеспечивает выделение пяти фракций соединений металлов: обменной (1 М MgCl₂), связанной с карбонатами (1 М CH₃COONa), связанной с (гидр)оксидами Fe и Mn (0,04 М NH₂OH HCl в 25% CH₃COOH), связанной с органическим веществом (0,02 М HNO₃ + 30% H₂O₂, рН 2,0, затем 3,2 М CH₃COONH₄ в 20% HNO₃) и остаточной фракции (HF +

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации № 5.948.2017/ПЧ и РФФИ в рамках научного проекта № 17-35-50106 «мол_нр».



Общая схема района озера Атаманского промзоны г. Каменска-Шахтинский (Ростовская область, Россия). Точками отмечены места заложения площадок мониторинга.

HClO_4 , затем HNO_3 конц.). Анализ содержания Zn в вытяжках проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что во всех исследуемых образцах отмечаются превышения в сотни раз кларка литосферы по Zn. Высокое содержание органического вещества и высокая дисперсность исследуемых почв определяют их роль как носителей геохимических барьеров, аккумулирующих металл. Химическое фракционирование соединений Zn на площадке мониторинга 2, принятой в качестве фоновой (таблица), выявило доминирование металла в составе остаточной фракции, связанной с силикатами (64% от суммарного содержания всех фракций). Значительный вклад в прочное закрепление Zn также вносят Fe-Mn (гидр)оксиды, на долю которых приходится 17% от суммы фракций металла. Относительное содержание Zn в первых двух, наименее прочно связанных с почвой фракциях, составляет 5%, из которых менее 1% приходится на наиболее подвижные обменные формы. Низкая подвижность и доминирование Zn в остаточной фракции подтверждает отсутствие в фоновой почве существенного количества металла техногенного происхождения.

В незагрязненной (фоновой) лугово-черноземной почве установлено следующее распределение Zn по формам соединений: остаточная фракция > связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn > связанная с органическим веществом > связанная с карбонатами > обменная.

Установлены формы нахождения Zn в исследуемых Хемоземах для которых отмечается увеличение абсолютного содержания металла во всех фракциях по сравнению с фоновой незагрязненной почвой. Последовательность распределения Zn по фракциям относительно фоновой почвы меняется: остаточная фракция > связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn > обменная \geq связанная с органическим веществом > связанная с карбонатами. Относительное содержание Zn в первых двух подвижных фракциях (обменной и связанной с карбонатами) невысокое (15–22%). Металл сосредоточен во фракции, связанной с силикатами, что подтверждается ранее проведенными исследованиями минералогического состава образцов и рентгеноспектральным анализом (Минкина и др, 2016). Основными стабилизаторами подвижности Zn выступают филлосиликаты и (гидр)оксиды Fe и Mn.

Таким образом, в исследуемых почвах, расположенных на территории природного отстойника промстоков химического завода, диагностировано превышения в сотни раз кларка литосферы по Zn.

Фракционный состав соединений Zn (мг/кг) в лугово-черноземной почве (площадка 2) и в техногенных почвах (площадки Д1-Д4) района природного отстойника озера Атаманского промзоны г. Каменска-Шахтинский Ростовская область

| № площадки мониторинга | Фракции | | | | |
|------------------------|----------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| | Обменные | Связанные с карбонатами | Связанные с (гидр)оксидами Fe и Mn | Связанные с органическим веществом | Связанные с силикатами (остаток) |
| 2 | 0,6 ± 0,2 | 3,6 ± 0,7 | 15,4 ± 1,3 | 12,6 ± 0,9 | 57,8 ± 4,7 |
| Д1 | 4193,2 ± 674,1 | 1527,3 ± 195,3 | 6682,0 ± 97,0 | 1648,7 ± 190,1 | 11916,2 ± 1891,0 |
| Д2 | 1537,8 ± 182,5 | 715,7 ± 9,5 | 4205,2 ± 3,8 | 1131,9 ± 15,6 | 6081,9 ± 198,3 |
| Д3 | 6867,2 ± 786,0 | 3456,8 ± 6,9 | 15039,4 ± 1053,4 | 8540,2 ± 1890,1 | 32172,0 ± 3110,7 |
| Д4 | 8254,3 ± 900,9 | 4578,9 ± 399,0 | 15421,6 ± 1570,3 | 7580,9 ± 1325,6 | 28196,4 ± 3948,5 |

Идентифицированы формы нахождения Zn в исследуемых почвенных образцах. В незагрязненной фоновой почве, удаленной на 2 км от озера Атаманского, подвижность Zn низкая и основная доля металла находится в остаточной фракции. В техногенно-загрязненных почвах увеличивается подвижность металла. Основными стабилизаторами подвижности металла выступают филлосиликаты и (гидр)оксиды Fe и Mn. Относительное распределение Zn по фракциям соединений в исследуемых Хемоземах следующее: остаточная фракция > связанная с (гидр)оксидами Fe и Mn > обменная ≥ связанная с органическим веществом > связанная с карбонатами.

Литература

- Безуглова О.С., Хырхырова М.М. Почвы Ростовской области: учебное пособие. Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2008. 352 с.
- Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов. М.: Высшая школа, 1988. 328 с.
- Классификация и диагностика почв России / Авторы и составители: Л.Л. Шишов, В.Д. Тонконогов, И.И. Лебедева, М.И. Герасимова. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
- Минкина Т.М., Солдатов А.В., Невидомская Д.Г., Мотузова Г.В., Подковырина Ю.С., Манджиева С.С. Новые подходы в изучении соединений тяжелых металлов в почвах с применением рентгеноспектрального анализа и экстракционного фракционирования // Геохимия. 2016. № 2. С. 212-219.
- Почвенная карта Ростовской области / Отв. ред. Е.М. Цвылев. ГУГК СССР. М., 1988.
- Приваленко В.В., Мазуренко В.Т., Панасков В.И., Мошкин В.М., Мухин Н.В., Сенин Б.К. Экологические проблемы города Каменска-Шахтинского. Ростов-на-Дону, Изд-во "Цветная печать", 2000. 152 с.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal Chem. 1979. Vol. 51. P. 844-850.
- УДК 631.41, 631.42, 631.45

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ СТОЙЛО-ЛЕБЕДИНСКОГО ГОРНОДОБЫВАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА¹

Е.А. Низиенко

Факультет почвоведения МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, katenizza@yandex.com

Практическая значимость и актуальность. Курская магнитная аномалия (КМА) является крупнейшим в России железорудным бассейном. В процессе добычи полезных ископаемых человек до неузнаваемости изменил внешний облик территории: карьеры, отвалы рыхлой и скальной вскрыши, гидроотвалы изменили местный ландшафт, а вместе с ним и многие гидрологические и геохимические условия среды. Горнодобывающий комплекс (ГДК) расположен в Белгородской области, относящейся к Центрально-Черноземному району России. Земли области, в том числе и в зоне воздействия комплекса, интенсивно используются в сельском хозяйстве, что требует достоверных данных о содержании в почвах многих элементов, особенно – опасных тяжелых металлов (ТМ). Результаты, полученные в результате нашего эксперимента, можно использовать для дальнейшей оценки территории.

Новизна работы: Получены данные о содержании более 20 элементов (Na, Mg, Al, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th, U). Оценено воздействие горнодобывающих работ на прилегающую территорию.

Цель исследования. Оценить влияние Стойло-Лебединского ГДК на окружающую территорию.

Задачи исследования: Изучить хим. свойства почв, влияющие на поведение ТМ; определить валовое содержание ТМ в почвах, дорожной пыли, воздухе, снеге и травянистой растительности в зоне воздействия ГДК; оценить коэффициент биологического поглощения ТМ растениями; сравнить полученные результаты друг с другом и сделать выводы о возможном загрязнении.

¹ Работа рекомендована д.б.н., доцентом Д.В.Ладониным.

Объектами исследования являются почва, пыль, снег, воздух и растительность (*Elytrigia repens* L. *Poaceae*; *Polygonum aviculare* L., *Polygonaceae*), отобранные на различном расстоянии от источника в соответствии с нормативными документами.

Методы исследования. Измерение pH почвы при помощи pH-метра (потенциометрически); определение валового содержания углерода методом Тюрина; определение суммы обменных катионов (после извлечения их из почвы 1 М раствором NH_4Cl); кислотное разложение почв, дорожной пыли и травянистой растительности, а также воздушных фильтров; определение в полученных растворах, а также в подкисленном соляной кислотой снеге, содержания тяжелых металлов методом ИСП-МС; извлечение подвижных форм железа и связанных с ним ТМ при помощи вытяжки Тамма.

Загрязнение почв происходит при поступлении в окружающую среду (ОС) техногенных соединений металлов и металлоидов в любом фазовом состоянии. В целом на планете преобладает аэрозольное загрязнение. Наиболее крупные частицы аэрозоля оседают вблизи источника, образуя зону максимальной концентрации загрязняющего вещества, ареал распространения которого прослеживается на расстоянии десятков километров в зависимости от расстояния до источника загрязнения, климата (особенно – от силы и направления ветров), рельефа местности и технологических факторов (таких, как состояние отходов, способ их поступления в ОС, высота труб предприятий и т.д.). Аккумуляция большей части поступающих веществ при этом происходит в гумусово-аккумулятивном горизонте за счет связывания алюмосиликатами, несиликатными минералами и органическим веществом почвы. Прочность удержания поллютантов зависит от химических свойств почв и свойств самих элементов, например, при увеличении кислотности среды увеличивается растворимость соединений металлов, а растворимость соединений металлоидов, напротив, снижается.

Для химических элементов характерны четыре основных вида миграции в среде: биогенная, физико-химическая, механическая и техногенная. Элементы могут мигрировать на незначительные расстояния, изменяя форму нахождения (переходить из минеральной в растворенную форму, например), перемещаться без изменения формы нахождения (например, в растворенной форме с подземными водами) или перемещаться, изменяя свою форму нахождения (преобладающий тип миграции в биосфере).

Растения составляют основную долю биомассы в биосфере, определяя биологический круговорот химических элементов, они являются первым звеном трофической цепи. Именно поэтому им уделяется особое внимание при изучении загрязнения ОС тяжелыми металлами, которые, ввиду отсутствия природных механизмов самоочищения, аккумулируются при переходе с одной ступени пищевой цепи на другую.

Для того, чтобы оценить биологическую миграцию элемента, используют коэффициент его биологического поглощения (КБП) растениями, рассчитывающийся как частное содержания элемента в золе растения и содержания этого же элемента в среде, чаще всего – в корнеобитаемом слое почвы. Ранжированные ряды КБП называются биологическими рядами поглощения и отражают характер вовлеченности элементов в биологический круговорот в условиях конкретного ландшафта, позволяя таким образом оценить характер и степень опасности загрязнения почв тяжелыми металлами.

Выводы. 1) Идентичное распределение содержания элементов в почве в вытяжке с реактивом Тамма в зависимости от расстояния от ГДК свидетельствует об их выпадении из атмосферы вместе с пылью, источником которой является ГДК (рис. 1).

2) Пространственное распределение элементов в почвах, пыли и снеге в целом сходно. Основная тенденция – постепенное снижение валового содержания элементов в дорожной пыли по мере удаления от источника, в то время, как в почве эта тенденция выражена в разы слабее (рис. 2).

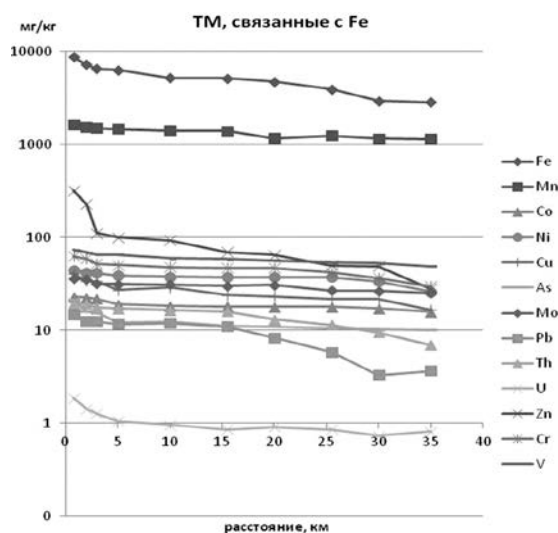


Рис. 1. Содержания элементов в растворе после извлечения их из почвы реактивом Тамма.

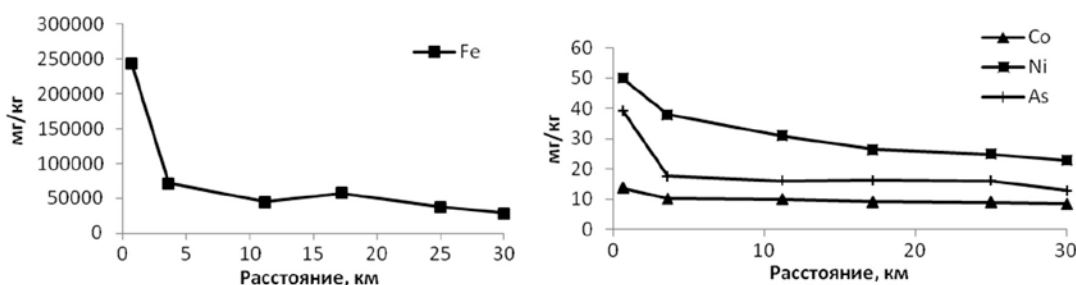


Рис. 2. Валовое содержание некоторых элементов в дорожной пыли, мг/кг.

Некоторые химические свойства исследованных почв

| Показатели | Номер контрольных точек | | | | | | | | | |
|--|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Сумма обменных Са и Mg, ммоль(экв)/100 г | 62,71 | 66,22 | 62,23 | 62,61 | 38,60 | 50,42 | 44,20 | 43,56 | 38,28 | 41,37 |
| pH _{H₂O} | 7,67 | 8,00 | 7,89 | 7,97 | 6,30 | 5,40 | 6,00 | 5,61 | 6,00 | 6,00 |
| Гумус, % | 7,6 | 3,5 | 7,2 | 7,9 | 7,8 | 8,8 | 8,8 | 6,9 | 8,1 | 8,1 |

3) Свойства почв в пространстве неоднородны. Содержание гумуса в целом не зависит от расстояния до ГДК, а значения pH (водн.) почв по мере удаления от ГДК понижается (таблица).

4) Подвижность ТМ зависит от целого ряда факторов. Так, в контрольных точках, где сумма обменных катионов меньше, а кислотность почв выше, выше и подвижность ТМ, как и их доступность для растений, что приводит к увеличению их содержания в золе.

5) Наблюдается дефицит некоторых микроэлементов, необходимых растениям, вследствие интенсивного использования земель в сельском хозяйстве.

6) Среди исследованных элементов нормативы превышены только для мышьяка – до 9 значений ПДК. Хотя в исследуемом регионе достаточно высокое фоновое содержание, оно тоже оказывается превышенным более, чем в два раза.

Также, более, чем в два раза фон превышает сурьма, кальций – в первых четырех точках, и в одной точке – молибден, но наличие подобного значения никак не связано с воздействием изучаемого источника.

7) Наибольшее воздействие от пыления ГДК испытывает территория в радиусе 5–7 км, что особенно заметно по валовому содержанию элементов в придорожной пыли и КБП растений.

Литература

Blair G.J. Plant nutrition: the need for balance//Fertilizer'83. Intern. conf. proc., London. – 1983. – Т.1. – p.17-32.
 Broyer T.C. Johnson S.M., Paul R. E. Some aspects of lead in plant nutrition//Plant and Soil. 1972. Vol.36. p.301-313.
 Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат, Ле-нингр. отделение, 1987. 140 с.
 Кабата-Пендиас А, Пендиас Х., Микроэлементы в почвах и растениях/ Пер. с англ. – М.: Мир, 1989.439 с.,ил.
 Мотузова Г.В., Безуглова О.С., Экологический мониторинг почв: учебник. – М.: Академический проект, Гаудемус, 2007. – 237с.
 Чаплыгин В.А., Накопление и распределение тяжелых металлов в травянистой растительности техногенных ландшафтов нижнего Дона: диссертация на соискание ученой степени к.б.н. – на правах рукописи. – Ростов-на-Дону, 2015. – 192 с.

МЕТОДЫ ИЗОТОПНОЙ ГЕОХИМИИ В ПАЛЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ РЕКОНСТРУКЦИЯХ: АТМОСФЕРА vs ПОЧВА¹

Т.В. Пампура

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения, Пушкино; pam_pura@mail.ru

Введение. Методы изотопной геохимии имеют большие перспективы в области исследования судьбы и источников антропогенных металлов (Pb, Zn, Cu) и редких элементов (Nd, Sr) в атмосферных выпадениях и почвах. Особенно успешно изотопный анализ используется для изучения свинца, вследствие наличия большого количества стабильных изотопов и относительной легкости их определения.

¹ Исследования поддержаны грантом РФФИ 18_05_01115-а.

Анализ отношений стабильных изотопов (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) позволяет идентифицировать антропогенный свинец и проследить историю его накопления в окружающей среде во времени. Для временных палеоэкологических реконструкций используют так называемые «естественные архивы» – ледники и верховые торфяники, единственным источником минерального вещества в которых являются атмосферные выпадения. Анализ изотопных отношений в послойно датированных толщах таких архивов позволяет реконструировать историю антропогенного свинца и его источников на протяжении нескольких тысячелетий (Weiss et al., 1999).

Аэральный перенос и выпадение с атмосферными осадками является основным механизмом загрязнения почв антропогенными металлами. Транспорт может осуществляться на значительные расстояния и приводить к загрязнению удаленных от источников территорий. В этом случае трудно найти абсолютно незагрязненные почвы, которые могли бы служить точкой отсчета для оценки уровня загрязнения современных почв. С этой целью нами было предложено использовать подкурганые палеопочвы, изолированные от атмосферных выпадений на протяжении 4500 лет, то есть в течение всего периода существенной антропогенной активности. Хроноряды подкурганых датированных палеопочв, погребенных в бронзовом, железном веках и средневековье, позволяют проследить историю накопления антропогенного свинца в почвах и определить его источники (Pampura et al., 2013).

Другой изотоп свинца – радиоактивный короткоживущий ^{210}Pb – используется с 70-х годов для датирования донных отложений (Appleby and Oldfield, 1978) и торфа (растущее количество работ за последние 10 лет). Были попытки использовать этот изотоп для исследования миграции свинца в почве (Dörr and Munnich, 1991; Klaminder, 2006).

Наша работа иллюстрирует применение методов изотопной геохимии в изучении истории антропогенного свинца в атмосферных выпадениях европейской части России в голоцене, а также в исследовании его судьбы в почвах.

Объекты и методы. Объектами исследования являлись верховые торфяники и почвы (придорожные и удаленные) южной тайги (Тверская область, Центрально-Лесной Государственный Природный Биосферный Заповедник), широколиственных лесов (Белевский район, Тульская область), а также погребенные и современные (придорожные и удаленные) почвы степной зоны (Волгоградская область).

Основные характеристики почв и торфа (гранулометрический состав и pH_{KCl} почв, потери при прокаливании, объемный вес, содержание карбонатов и органического вещества) определяли стандартными методами.

Элементный и изотопный анализ (Pb). Торф. Озоленный при 550°C торф разлагали в несколько приемов в концентрированных HF , HNO_3 при $120\text{--}90^\circ\text{C}$, выпаривали и переводили в раствор 3% HNO_3 для съемки на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS.

Почвы. Навески почвы разлагали в смеси HF и HNO_3 при $T = 120\text{--}90^\circ\text{C}$ с последующим удалением органики H_2O_2 и HNO_3 при $T = 40^\circ\text{C}$, выпаривали и растворяли осадок в 3% HNO_3 .

Разложение образцов торфа и почв проводили в «чистой комнате» лаборатории геохимии изотопов Института Геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова, г. Иркутск. Определение концентраций широкого спектра элементов и изотопного состава свинца проводили на приборе ICP-MS NexION 300D. Для контроля качества определения концентраций использовали сертифицированные стандартные почвы. При расчете изотопных отношений свинца коррекцию эффекта дискриминации масс проводили по сертифицированному стандарту SRM NBS981.

Определение активности ^{210}Pb и ^{226}Ra . Определение активности ^{210}Pb проводили методом альфа-спектрометрии. Метод состоит в измерении (после экстракции горячей HNO_3) активности ^{210}Po , находящегося в секулярном равновесии с ^{210}Pb . Активность неравновесного $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ определяется как разность общей активности ^{210}Pb и активности равновесного $^{210}\text{Pb}_s$, находящегося в секулярном равновесии с почвенным $^{226}\text{Ra}_s$. Активность $^{226}\text{Ra}_s$ в почве определялся по эманации ^{222}Rn .

Содержание работы. Работа состоит из двух блоков:

1. *Исследование содержания и изотопного состава свинца в атмосферных выпадениях на протяжении голоцена (изучение верховых торфяников):*

- датирование разрезов верхового торфа с использованием не только радиоизотопа ^{14}C , но и ^{210}Pb и ^{137}Cs , что позволяет аккуратно датировать период наибольшего антропогенного влияния (последние 150 лет). Временная модель построена при помощи программы Vchron;

- реконструкция истории атмосферных выпадений Pb, а также ряда других элементов (Cu, Cd, PЗЭ, Ti, Zr, Nb, Ta) в голоцене в разных климатических зонах России (южной тайги, широколиственных лесов);

- оценка доантропогенного уровня выпадений Pb и его колебаний;

- определение антропогенной составляющей и источников антропогенного свинца;

- сравнение трендов современных выпадений с метеорологическими моделями и данными мониторинга.

2. Изучение судьбы антропогенного свинца атмосферных выпадений в почвах различных климатических зон России (южной тайги, широколиственных лесов, степной)

- определение антропогенной и литогенной составляющих Pb в профилях почв разных типов и разной удаленности от источников антропогенного свинца;

- определение скорости миграции и времени пребывания антропогенного атмосферного свинца в почвах разных типов (по стабильным изотопам свинца и по неравновесному $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$).

Основные выводы. 1. Методы изотопной геохимии дают возможность определить вклад различных источников (антропогенных и естественных) в атмосферные выпадения Pb, а также в общий запас свинца в почвах. Кроме того, эти методы позволяют определить скорость миграции и время пребывания антропогенного свинца в почвенном профиле.

2. Изучение верховых торфов Тверской и Тульской областей показало, что возрастание атмосферных выпадений свинца началось примерно 2000 лет назад, вместе с увеличением доли «рудного» (антропогенного) свинца по отношению к «литогенному» (естественному) свинцу. Максимум выпадений и доли антропогенного свинца в них наблюдается в 30–80 гг. XX века. В этот период атмосферные выпадения Pb превышают доантропогенный уровень в сотни раз, а доля «рудного» свинца в них достигает 80%. Сокращение выпадений начинается с середины семидесятых годов за счет принятия мер по сокращению эмиссии и запрещения использования этилированного свинца в Европе, а затем и в России. Несмотря на это, современные атм. выпадения в изученных районах превышают доантропогенные в 40–50 раз, а доля «рудного» свинца в них составляет порядка 70%.

3. Степень загрязненности почв зависит от содержания минеральной составляющей. В верхних горизонтах лесных почв с высоким содержанием органического вещества доля антропогенной составляющей может быть весьма высокой даже в местах, удаленных от местных источников свинца. Так, в лесной почве Тульской области доля антропогенного свинца составляет в верхних горизонтах 40–45%. Однако в почвах (горизонтах) с высокой долей минеральной составляющей антропогенная добавка неразличима на фоне «литогенного» свинца, содержащегося в продуктах выветривания почвообразующей породы. Так, в погребенных (железный век и средневековье) и современных (удаленных) каштановых почвах присутствие антропогенного свинца диагностируется только в составе подвижной формы, составляющей первые проценты от общего содержания свинца в почве.

4. Атмосферный свинец ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) мигрирует в почвах зоны широколиственных лесов со скоростью 0,17–0,35 см·год⁻¹ (верхние 10–15 см). Было показано, что скорость миграции $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ непостоянна, она уменьшается вниз по профилю. В верхней части профиля современной каштановой почвы (в надкарбонатных горизонтах) скорость миграции составляет порядка 0,8 см·год⁻¹, $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ накапливается в карбонатных горизонтах и не обнаруживается под ними. Время жизни антропогенного свинца атмосферного происхождения в почве (верхние 15 см корнеобитаемого слоя) составляет от нескольких десятилетий до сотни лет. Даже в случае полного прекращения поступления антропогенного свинца в почву, на самоочищение почв потребуется десятки и сотни лет.

Литература

- Appleby P.G. and Oldfield F.* The Calculation of Lead-210 Dates Assuming a Constant Rate of Supply of Unsupported ^{210}Pb to the Sediment // CATENA. 1978. V 5. P. 1–8.
- Dörr H. and Munnich K.O.* Lead and caesium transport in European forest soils // Water, Air, Soil Pollut. 1991. V. 57/58. P. 809–818.
- Klaminder J., Bindler R., Emteryd O., Appleby P., Grip H.* Estimating mean residence time of lead in organic horizon of boreal forest soil using ^{210}Pb -lead, stable lead and a soil chronosequence // Biogeochemistry. 2006. V. 78 (1). P. 31–49.
- Pampura T.V., Probst A, Ladonin D.V., Demkin V.A.* Lead Content and Isotopic Composition in Submount and Recent Soils of the Volga Upland // Eurasian Soil Science. 2013. V. 46. № 11. P. 1059–1075.
- Weiss D., Shotyk W., Kempf O.* Archives of atmospheric lead pollution // Naturwissenschaften. 1999. V. 86. P. 262–275.

СОДЕРЖАНИЕ И СКОРОСТЬ МИГРАЦИИ АНТРОПОГЕННОГО СВИНЦА В ПОЧВАХ ТУЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ: РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА¹

Т.В. Пампура, О.С. Хохлова

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения, Пушкино; *pampura@mail.ru*

Введение. Свинец является опасным загрязнителем окружающей среды. Антропогенный свинец, поступая в основном с атмосферными выпадениями, прочно связывается почвами, которые становятся долговременным вторичным источником загрязнения воздуха, грунтовых и поверхностных вод.

¹ Работа выполнена в рамках госзадания АААА-А18-118013190180-9.

Свинец, содержащийся в рудных минералах или горючих полезных ископаемых, извлекается из недр и вовлекается в атмосферную циркуляцию благодаря антропогенной активности. Его изотопный состав, как правило, отличается от изотопного состава свинца местных почв и пород. Поэтому изучение изотопного состава Pb в атмосферных выпадениях и почвах во многих случаях позволяет определить вклад антропогенной составляющей и даже проследить источники антропогенного свинца.

Наши недавние исследования на территории Европейской части России показали, что атмосферные выпадения свинца росли на протяжении последних 2000 лет и достигли максимума, превышающего естественный фон в сотни раз, в 30–70 гг. XX века. Несмотря на резкое снижение выпадений свинца с 70–80-х гг. XX века, сейчас они все еще превышают фон примерно в 50 раз. Для понимания судьбы антропогенного свинца, попадающего в почву с атмосферными выпадениями, необходимо оценить его подвижность и время пребывания в почвенном профиле. Однако такие исследования немногочисленны, а их результаты противоречивы. Согласно ряду публикаций, антропогенный свинец доминирует в валовом запасе этого элемента в органических горизонтах почв лесных почв Америки и Северной Европы, причем концентрации его в сотни раз превышают «до-антропогенные», согласно другим – содержание и изотопный состав свинца сельскохозяйственных почв Европы контролируются скорее естественными факторами, такими как геологическое строение и климат. Данные по скорости миграции свинца в публикациях сильно отличаются и изменяются от 0,01 до 2 см год⁻¹. Исследовали в основном верхние горизонты лесных почв Европы и Северной Америки, а также карбонатные почвы Израиля.

Нашей задачей было изучение доли антропогенного свинца, его подвижности и времени жизни в придорожной и лесной почвах Тульской области вблизи г. Белев. Основным методом исследования являлся анализ профильного распределения стабильных изотопов Pb и радиоактивного короткоживущего изотопа ²¹⁰Pb.

Объекты и методы. Объектами исследования являлись лесная и придорожная почвы в окрестностях г. Белев, Тульская область. Разрез лесной дерново-глеевой супесчаной почвы расположен в 100 м от болота Клюква (N53.834812, E36.252488). Разрез придорожной дерновой супесчаной почвы находится в 5 м от дорожного полотна шоссе Тула—Белев около развилки на д. Кураково. Почвенные образцы отобраны через 2 см в верхних 20 см и через 5–10 см ниже 20 см (2013 г.). Кроме того, были отобраны образцы из верхних 5 см почвы на расстоянии 2, 5, 10 и 30 м от дороги.

Элементный и изотопный анализ (Pb). Навески почвы разлагали в смеси HF и HNO₃ при T = 120–90°C с последующим удалением органики H₂O₂ и HNO₃ при T = 40°C. Разложение проводили в «чистой комнате» лаборатории геохимии изотопов Института геохимии СО РАН им. А.П. Виноградова, г. Иркутск. Определение концентраций широкого спектра элементов и изотопного состава свинца проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS NexION 300D. Для контроля качества определения концентраций использовали сертифицированные стандартные почвы. Отклонение от сертифицированных значений для Pb не превышало 10–20%. При расчете изотопных отношений свинца коррекцию эффекта дискриминации масс проводили по сертифицированному стандарту SRM NBS981. Содержание Al₂O₃, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃ определяли методом рентгеновской флуоресценции на спектрометре Спектроскан МАКС-GV (ЦКП ИФХиБПП РАН).

Определение активности ²¹⁰Pb и ²²⁶Ra. Определение активности ²¹⁰Pb проводили методом альфа-спектрометрии. Метод состоит в измерении (после экстракции горячей HNO₃) активности ²¹⁰Po, находящегося в секулярном равновесии с ²¹⁰Pb. Активность неравновесного ²¹⁰Pb_{ex} определяется как разность общей активности ²¹⁰Pb и активности равновесного ²¹⁰Pb_s, находящегося в секулярном равновесии с почвенным ²²⁶Ra_s. Активность ²²⁶Ra_s в почве определяли по эманации ²²²Rn.

Результаты и обсуждение. Содержащийся в почве свинец подразделяется на литогенный, унаследованный от почвообразующих пород, и свинец из внешних источников, попавший в почву, главным образом, с атмосферными осадками. В атмосферных выпадениях в настоящее время доминирует антропогенный свинец, изотопный состав которого определяется составом рудного свинца, использовавшегося, в том числе, и для производства этилированного бензина. В дальнейшем мы будем называть такой свинец "рудным" или антропогенным. Биогенное перераспределение свинца по профилю почв считается незначительным, в силу низкой способности металла накапливаться в тканях растений.

В профиле придорожной дерновой почвы концентрации свинца изменяются в пределах от 3 до 24 мг кг⁻¹. Максимумы содержания свинца наблюдаются на глубине 9 и 40 см. Профильное распределение практически повторяет распределение MnO. Изотопное отношение ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb уменьшается к поверхности, достигая минимального значения в точке локального максимума концентрации на глубине 9 см, а затем снова возрастает (рис. 1).

В случае лесной дерново-глеевой почвы, концентрация свинца в профиле меняется от 3 до 20 мг кг⁻¹, с максимумом на глубине 3 см. С глубины 15 см к поверхности наблюдается заметное увеличение концентрации Pb и смещение его изотопного состава в сторону антропогенных («рудных») значений.

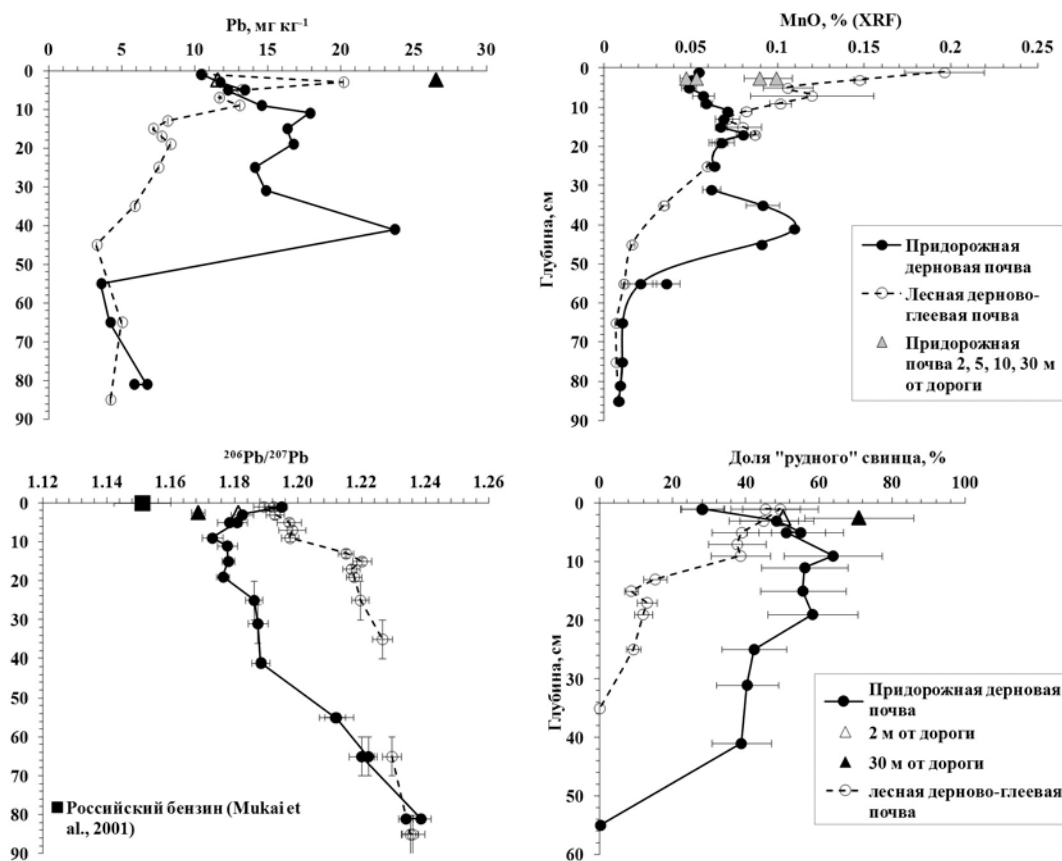


Рис. 1. Содержания Pb, MnO, изотопный состав свинца и доля «рудного» (антропогенного) металла в придорожной дерновой (трасса Тула-Белев) и дерново-глеевой лесной почве возле болота Клюква, Тульская область

В верхних горизонтах обеих почв концентрации свинца выше, чем среднее содержание для песчаных и супесчаных почв ($6,8 \pm 0,6 \text{ мг кг}^{-1}$), но не превышают ориентировочно допустимой концентрации (ОДК) для этих почв (32 мг кг^{-1}). Изотопный состав смещается в верхней части профиля в направлении значений, характерных для свинца современных атмосферных выпадений, то есть свинца этилированного бензина, наследующего в свою очередь изотопный состав рудного свинца. Это позволяет рассчитать долю антропогенного свинца в профилях почв, используя бинарную модель смешения, крайние члены которой представлены изотопным составом российского этилированного бензина с одной стороны, и составом литогенного свинца нижних горизонтов почвенного профиля с другой. В случае придорожной почвы антропогенный свинец обнаруживается до глубин свыше 50 см с максимальной долей 60% на глубине 9 см. Однако и в лесной почве, удаленной от местных источников свинца, судя по изотопному составу, присутствует значительное количество антропогенного свинца. В этой почве антропогенный свинец мигрирует до глубин порядка 35 см, при этом большая его часть запасена в верхних 10 см, где составляет 40–45%. Относительная стандартная ошибка расчетов - около 20%.

Тот факт, что в придорожной почве максимум антропогенного свинца обнаружен не на поверхности, а на глубине 9 см, может отражать его миграцию вглубь почвенного профиля с ~ 1988 года, когда доля антропогенного металла в атмосферных выпадениях была максимальной (согласно нашим данным по исследованию датированного разреза торфа соседнего болота Клюква). В этом случае скорость миграции свинца составляла порядка $0,4 \text{ см год}^{-1}$. Если полагать, что скорость постоянна, то время жизни свинца (MRT) в верхних 15 см почвы составит около 40 лет.

Скорость миграции свинца в лесной почве была изучена другим методом – с использованием изотопа $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$.

Неравновесный $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ как модель для изучения миграции в почве «антропогенного» свинца атмосферных выпадений. Скорость миграции «антропогенного» Pb в почве может быть определена по профильному распределению неравновесного $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$, попадающего в почву с атмосферными выпадениями и не поддержанного распадом почвенного ^{226}Ra . Для определения возраста свинца в почвенном профиле использовали модель CRS (Constant Rate of Supply, Appleby, 2001), предполагающую постоянство поступления $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ в почву во времени.

Результаты показали, что активность неравновесного свинца достигает в лесной дерново-глеевой почве фоновых (определяемых *in situ* распадом ^{226}Ra) значений на глубине около 15 см. Соответствен-

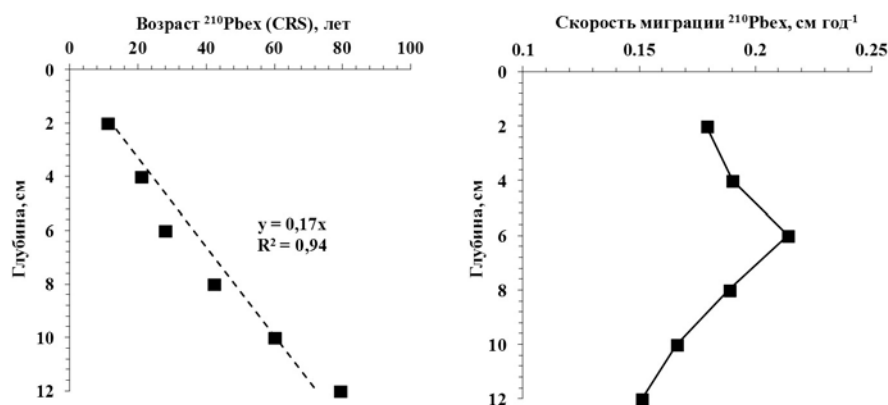


Рис. 2. Возраст $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ и скорость его миграции в профиле лесной дерново-глеевой почвы KLU/1/13.

но, определение скорости миграции $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ниже этой глубины данным методом невозможно. Средняя скорость миграции $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ лесной почве составила $0,17 \text{ см} \cdot \text{год}^{-1}$, однако она непостоянна, достигает максимума на глубине 6 см и затем уменьшается вниз по профилю (рис. 2). Нужно отметить, что полученные цифры для нижних интервалов весьма условны из-за возрастания ошибок определения активности неравновесного свинца при приближении к фоновым значениям. Для придорожных почв метод вряд ли применим вследствие возможного нарушения почв в результате дорожных работ и сноса материала с сопредельных территорий. Результаты расчетов по модели CRS для ненарушенной лесной почвы показывают, что антропогенный свинец, поступивший с атмосферными выпадениями, может пребывать в верхних 15 см почвы (корнеобитаемый слой) порядка 90 лет.

Выводы. Выявлено изменение изотопных отношений снизу вверх по профилям лесной и придорожной почв от значений, характерных для литогенного свинца почвообразующих пород в сторону значений, типичных для свинца российского этилированного бензина. В лесной почве, удаленной от местных источников свинца, антропогенный свинец обнаруживается вплоть до глубин порядка 35 см, при этом большая его часть запасена в верхних 10 см, где составляет 40–45%. Еще больше антропогенного свинца присутствует в придорожной почве, где он мигрирует глубже 50 см с максимальной долей в 60% на глубине 9 см.

Скорость миграции антропогенного свинца в верхних 9 см придорожной почвы, определенная по профильному изменению отношения $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, составляет $0,4 \text{ см} \cdot \text{год}^{-1}$. В лесной почве скорость миграции свинца в верхних 15 см, определенная по изменению активности неравновесного $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$, равнялась $0,17 \text{ см} \cdot \text{год}^{-1}$. Такие скорости миграции обеспечат присутствие антропогенного свинца в корнеобитаемом слое почвы в течение десятилетий. В загрязненных почвах, даже в случае полного прекращения поступления в почву антропогенного свинца, последствия загрязнения будут ощущаться на протяжении жизни нескольких поколений.

Благодарим Т.Н. Мякшину, О.В. Зарубину и Т.А. Владимирову за помощь в проведении химических анализов, Е.Ю. Новенко и Е.М. Волкову за помощь в проведении полевых работ.

Литература

- Appleby P.G. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In: Last W.M. and Smol J.P. (eds). Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. 2001. Volume 1: Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques. PP. 171-203.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ: ПОВЕДЕНИЕ, ФУНКЦИИ, ПРОБЛЕМЫ¹

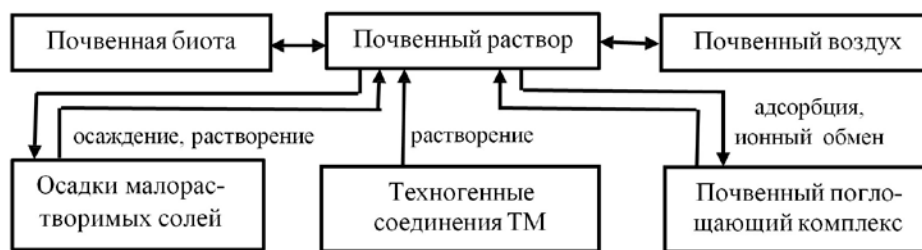
Д.Л. Пинский*, Т.М. Минкина**

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пущино;
pinsky43@mail.ru

**Кафедра почвоведения и оценки земельных ресурсов ЮФУ, Ростов-на-Дону

Введение. К тяжелым металлам (ТМ) относится более 40 химических элементов с атомным весом более 50 а.е. Некоторые из них (Fe, Mn, Zn и др.) одновременно являются микроэлементами. Они входят в состав ферментов, необходимых для нормального функционирования живых организмов. Другие признаны приоритетными загрязнителями биосферы, подлежащими первоочередному контролю. Среди них: Hg, Pb, Cd, Cu, V, Sn, Zn, Sb, Mo, Co и металлоид As.

¹ Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку работы, проект № 16-04-00924.



Перераспределение тяжелых металлов между эффективными фазами почв.

Многие тяжелые металлы обладают высокой технофильностью и широко используются в промышленности. По мнению ученых, начиная с середины прошлого века, количество некоторых ТМ, поступающих в окружающую среду из антропогенных источников, стало сопоставимым с их природными биогеохимическими потоками. Это неизбежно приводит к загрязнению окружающей среды техногенными соединениями ТМ, большая часть которых аккумулируется в почвах. В почвах они трансформируются, накапливаются в трофических цепях и, таким образом, поступают в организм животных и человека. ТМ являются кумулятивными ядами. Многие из них относятся к первому и второму классам опасности.

Целью настоящей работы является анализ основных проблем связанных с загрязнением почв техногенными соединениями ТМ: их трансформации, миграционной способности, стабилизации в почвах, оценки уровней загрязнения почв (нормирования) и ремедиации загрязненных почв.

Трансформация техногенных соединений ТМ в почвах. Загрязнение территории РФ техногенными соединениями ТМ носит локальный характер. Известно, что основная масса ТМ поступает в окружающую среду в форме аэрозолей, состав которых зависит от источника выбросов и свойств металла. Как правило, большую их часть составляют оксиды металлов, значительно меньшую сульфиды, фосфаты, водорастворимые соединения и нерастворимый остаток [3]. Трансформация соединений ТМ в почвах начинается с перехода ионов ТМ в почвенный раствор и последующего перераспределения их между другими эффективными фазами почвы (рисунок).

Растворение техногенных соединений ТМ – необратимый процесс. Поэтому, в отсутствие постоянного поступления аэрозолей в почву, они могут со временем полностью перейти в более стабильные для конкретных условий формы нахождения. Исходные и стабилизированные формы ТМ малоподвижны в почвах. Самоочищение почв происходит, главным образом, за счет миграционных процессов, а период полувыведения ТМ из почв составляет: Zn – 70–510, Cd – 13–110, Cu – 310–1500, Pb – 740–5900 лет [4,9].

Механизмы стабилизации ТМ в почвах. Под стабилизацией ТМ в почвах следует понимать любое взаимодействие с компонентами почв, уменьшающее их подвижность, миграционную способность, доступность микроорганизмам и растениям и, следовательно, токсичность. Существует три основных механизма стабилизации тяжелых металлов в почвах: адсорбционный (наиболее распространенный), связанный с образованием осадков малорастворимых солей и включение в кристаллическую структуру почвенных минералов или органических веществ (гетеровалентный изоморфизм, солубилизация). Показано, что сорбция катионов ТМ из растворов почвами происходит по механизму неспецифической, специфической адсорбции и хемосорбции. Последние два механизма наиболее важны с точки зрения стабилизации ТМ в почвах. Специфическая адсорбция сопровождается образованием прочных поверхностных внешне- и внутрисферных комплексов. Она избирательна и зависит как от свойств адсорбирующихся катионов, так и от состава и свойств минеральной и органоминеральной матрицы почв. Хемосорбция связана с образованием новых химических соединений на поверхности почвенных частиц: поверхностных осадков малорастворимых солей ТМ. Осадки малорастворимых солей могут формироваться и в объеме раствора, если соблюдается правило произведения растворимости взаимодействующих ионов. Таким образом, формируются фазы-носители ТМ, обладающие избирательностью к различным катионам ТМ. Наличие таких фаз отмечено в работе [1]. Они играют роль твердофазных барьеров, селективно аккумулирующих ТМ (табл. 1).

Таблица 1. Твердофазные барьеры в почвах для тяжелых металлов и металлоидов (по Водяницкому, 2008)

| Тип барьера | Наиболее типичные горизонты почвы | Элементы |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------|
| Алюмосиликатный | Глеевый | Zn, Ni |
| Железистый | Иллювиальный | Cr, As |
| Марганцевый | Содержащий Fe-Mn-ортштейны | Zn, Ni, Co, Cd, Pb |
| Карбонатный | Карбонатный | Cd, Cu, Sr |

Таблица 2. Значения предельно допустимых концентраций некоторых тяжелых металлов и металлоидов в почвах разных стран ($\text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$)

| Элемент | ФРГ | Англия | Франция | Голландия | Канада | Венгрия | Россия | СЕС* |
|---------|-----|--------|---------|-----------|--------|---------|--------|---------|
| Cd | 3 | 3 | 5.4 | 2 | 4 | 1 | – | 1–3 |
| Hg | 2 | 1 | 2.7 | 2 | 1 | 1 | 2.1 | 50–140 |
| Pb | 100 | 250 | 21 | 100 | 100 | 100 | 30 | 50–300 |
| As | – | 10 | – | 2 | 15 | 7 | 2 | – |
| Cr | 100 | 600 | 360 | 100 | – | – | – | – |
| Ni | 50 | 75 | 60 | 20 | 36 | 50 | 85** | 30–75 |
| Zn | 300 | 300 | 750 | 400 | 370 | – | 100** | 150–300 |

Примечания: * – Commission of the European Communities (1986); ** – ориентировочные данные.

Кроме минеральных барьеров существуют органогенные барьеры, формирующиеся в верхних горизонтах почв [2]. Они включают как свободное органическое вещество почв, так и минерал-органические соединения. Показано, что в органических почвах свинец может сохраняться в течение сотен или даже тысяч лет [10].

В естественных условиях происходит, как правило, полиметаллическое загрязнение почв. При этом величина максимальной емкости поглощения для каждого катиона ТМ уменьшается. Однако совокупная максимальная емкость поглощения всех катионов ТМ остается постоянной, приблизительно соответствующей предельной емкости для каждого катиона при моноэлементном загрязнении. Константа, характеризующая прочность и селективность адсорбции, существенно возрастает [8]. Таким образом, при полиэлементном загрязнении количество стабилизированных катионов ТМ каждого вида уменьшается, а прочность и избирательность стабилизации возрастает.

Постсорбционная трансформация ТМ в почвах. В последние годы, благодаря появлению новых методов исследования, прежде всего EXAFS-спектроскопии, получены данные о постсорбционной трансформации некоторых тяжелых металлов. В частности, в загрязненных свинцом почвах были идентифицированы Pb^{2+} -органические комплексы, Pb^{2+} сорбированный на оксидах Fe(III), марганца, плумбозит и фосфаты свинца [1]. Из органических веществ свинец энергичнее взаимодействует с функциональными группами ароматических колец с образованием бидентантных комплексов.

Установлено, что Cu^{2+} образует с гуминовыми кислотами почв прочные внутрисферные октаэдрические комплексы хелатного типа [11]. Катионы Cu^{2+} способны замещать ионы Al^{3+} в октаэдрических структурах почвенных алюмосиликатов. Анализ трансформации техногенных форм ТМ в многолетних экспериментах свидетельствует о постепенном переходе ТМ во все более и более устойчивые формы, возможно именно по механизму изоморфного замещения.

Некоторые проблемы нормирования ТМ в почвах. В табл. 2 представлены данные разных стран, соответствующие нашим ПДК [7].

Столь значительный разброс представленных данных свидетельствует об отсутствии общей научно обоснованной платформы для разработки ПДК ТМ в почвах. Между тем, официально утвержденные ПДК ТМ в почвах являются единственным правовым основанием регулирования уровня загрязнения почв этими элементами.

В настоящее время существуют разные подходы к нормированию ТМ в почвах. За основу принято санитарно-гигиеническое нормирование по валовым концентрациям, не учитывающее состав и свойства почв. Такой подход привел к парадоксальным результатам, когда средняя концентрация As в почвах России ($6 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$) значительно выше официально принятой ПДК ($2 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$). Диапазон фоновых концентраций Pb также перекрывает установленный норматив ($32 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$). Поэтому, в 1995 г. были утверждены ОДК шести ТМ и As для песчаных и супесчаных, кислых суглинистых и глинистых почв с $\text{pH}_{\text{KCl}} < 5,5$; для близких к нейтральным (суглинистым и глинистым) с $\text{pH}_{\text{KCl}} > 5,5$. В соответствии с этими данными ОДК свинца для трех групп почв составляет 32, 65 и $130 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$; для мышьяка – 2, 5 и $10 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ соответственно. Практически в это же время были утверждены ПДК ряда ТМ по их подвижным формам, которые, считаются самыми опасными и «агрессивными». Серьезным недостатком такого подхода является то, что нормативы определяют с использованием разных экстрагентов. Их нельзя сравнивать между собой. Да и само понятие «подвижные формы» теоретически и экспериментально не определено.

Более детально влияние состава и свойств почв на величину ПДК рассмотрено в работе В.Б. Ильина [5] с использованием балльной оценки буферности почв по отношению к ТМ. Применение этого метода для оценки ПДК ТМ в курских черноземах показало, что только ПДК для Cd и Pb более или менее соответствуют принятым у нас нормативам. Очевидным недостатком метода является произвольная оценка буферности почв к ТМ.

Методы ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами. Существует достаточно много методов снижения токсичности почв, загрязненных ТМ. Условно их можно разделить на три

группы: ограничивающие, требующие *ex situ* и *in situ* обработки. К методам, ограничивающим распространение ТМ в почвах, можно отнести создание всевозможных искусственных сооружений. Это могут быть геоконтейнеры, механическая изоляция, герметизация полигона и др. [6]. Они носят локальный характер, требуют значительных капиталовложений и последующего жесткого контроля, поскольку все искусственные сооружения имеют ограниченный срок годности.

К методам обработки *ex situ* относится экскавация и транспортировка загрязненных почв на специально подготовленные полигоны для последующей очистки. Она предполагает физическую сепарацию, отмывание, пиротехническую обработку почвы и другие процедуры. Применение данных методов ограничено вследствие высокой трудоемкости и стоимости. Для их реализации необходимы специальная техника и оборудованные площадки. Кроме того, они коренным образом меняют экологическую обстановку как в месте отбора почв, так и в месте их очистки.

Группа методов очистки *in situ* включает создание искусственных селективных барьеров различного типа (сорбционных, осадкообразующих и др.), электрокинетические процедуры, биологическое выщелачивание, разбавление незагрязненными почвами и фиторемедиацию. По мнению некоторых специалистов, фиторемедиация вместе с созданием сорбционных барьеров или разбавлением почв в наименьшей степени нарушают экологический статус территории и требуют значительно меньших финансовых затрат и, возможно, являются наиболее эффективной в настоящее время.

Закключение. Анализ характера загрязнения и поведения техногенных соединений ТМ в почвах, методов оценки уровней загрязнения и ремедиации загрязненных почв указывает на необходимость продолжения этих исследований. Необходимо сосредоточить внимание на изучении динамики поступления, перераспределения и трансформации техногенных форм ТМ в импактных зонах, исследовании механизмов стабилизации новообразованных соединений ТМ в почвах с использованием традиционных химических и современных инструментальных методов. Необходима разработка новых научно обоснованных подходов к нормированию ТМ в почвах, учитывающих их состав и свойства. Следует признать весьма перспективным разработку новых комплексных подходов ремедиации почв, загрязненных соединениями ТМ, включающих их стабилизацию в почвах с созданием искусственных барьеров, разбавление загрязненных почв, фиторемедиацию и других методов снижения активности ТМ в почвах.

Литература

1. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и мателлоиды в биосфере. Москва. 2008. 86 с.
2. Глазовская М.А. Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1997. 102 с.
3. Горбатов В.С., Обухов А.И. Динамика трансформации малорастворимых соединений цинка, свинца и кадмия в почвах // Почвоведение. 1989. № 6. С. 129-133.
4. Добровольский В. В. География микроэлементов: глобальное рассеяние // М.: Мысль. 1983. 272 с.
5. Ильин В.Б. Буферные свойства почвы и допустимый уровень ее загрязнения тяжелыми металлами. Агрехимия. 1997. № 11. С. 73-92.
6. Костина Л. В., Куюкина М. С., Ившина И. Б. Методы очистки загрязненных тяжелыми металлами почв с использованием (био)сурфактантов // Вестник Пермского университета. Сер. Биология. 2009. Вып. 10(36). С. 95-110.
7. Моцик А., Калуз К., Пинский Д.Л. Мониторинг загрязняющих веществ в почвах // В кн.: «Загрязняющие вещества в окружающей среде» (ред. Моцик А., Пинский Д.Л.). Пушино-Братислава. 1991. С. 115-138.
8. Пинский Д. Л., Минкина Т. М., Гапонова Ю. И. Сравнительный анализ моно- и поллизлементной адсорбции меди, свинца и цинка черноземом обыкновенным из растворов азотных и уксусновислых солей // Почвоведение. 2010. № 7. С. 801-810.
9. Тэрыцэ К. В., Валтер П. Некоторые вопросы количественной оценки влияния тяжелых металлов на биологическую активность почв // Экология. 1988. № 2. С. 12-18.
10. Heinrichs H., Mayer R. Distribution and cycling of major and trace elements in two Central European forest ecosystems // J. Env. Qual. 1977. V. 6. P. 402-407.
11. Minkina Tatiana M., Pinski David L., Bauer Tatiana V., Nevidomskaya Dina G., Mandzhieva Saglara S., Sushkova Svetlana N.. Sorption of Cu by chernozems in southern Russia // Journal of Geochemical Exploration 2017. V. 174. P. 107-112.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МИГРАЦИИ РТУТИ В ПРИРОДНО-АНТРОПОГЕННЫХ ЛАНДШАФТАХ ЦЕНТРА РУССКОЙ РАВНИНЫ

С.А. Тобратов*, О.С. Железнова* **

*Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань

**Российский университет дружбы народов, Москва; tobratovsa@yandex.ru

Введение. Ртуть (Hg) и в XXI веке остается одним из наименее изученных элементов, для которого даже отсутствуют достоверные оценки фонового содержания в ландшафтах. Вместе с тем Hg, об-

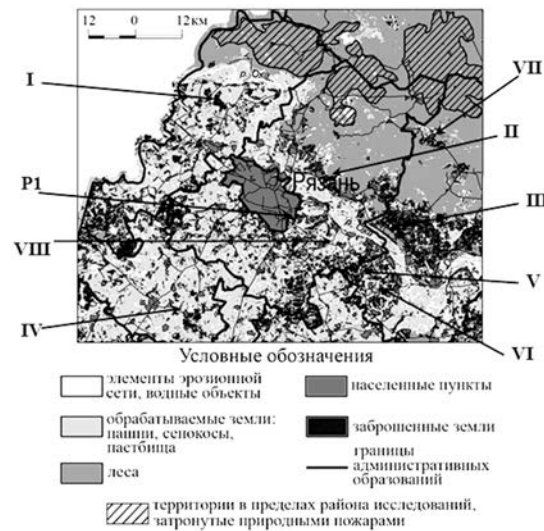


Рис. 1. Структура земельного фонда района исследований – центра Рязанской области (составлено по данным А.В. Прищепова). I–VIII – точки биогеохимического опробования на заброшенных землях, P1 – точка опробования древесной растительности (береза бородавчатая 55-летнего возраста) в среднем радиусе воздействия ЗАО «Рязцветмет».

ладая максимальным сродством к воздушной миграции, является неременным спутником природных и антропогенных геохимических аномалий и имеет, тем самым, индикаторное значение. Изучение ландшафтной геохимии ртути технически сложно, но информативно с научно-практических позиций. Особый интерес представляет изучение геохимических аспектов забрасывания сельскохозяйственных угодий – процесса, который в последние 25 лет стал важным фактором, модифицирующим биокруговорота элементов в староосвоенных ландшафтах Центра России (рис. 1).

Объекты и методы. Работы проведены в пределах модельного участка в радиусе 50–60 км от г. Рязани, который является «геохимическим фокусом», т.к. в его пределах представлены все основные почвенно-геохимические обстановки Центра России и расположены крупные промышленные эмитенты и зоны влияния их выбросов. В феврале–марте 2015 г. нами осуществлено опробование основных ландшафтных компонентов (снежного покрова, гумусовых горизонтов почв, древесной растительности, поверхностных вод в замыкающих створах водотоков) в экосистемах заброшенных земель (рис. 1) – около 35% площади земель сельхозназначения в пределах района исследований. Содержание ртути в образцах определялось методом холодного пара на атомно-абсорбционном спектрометре «Спектр-5-4». Биопродукционные процессы изучались на пробных площадках и с помощью космоснимков. Результаты анализировались в рамках методологии критических нагрузок, согласно которой существуют три механизма санации загрязняющих веществ, поступивших в ландшафты M_{dep} – поглощение растительностью (M_{upt}), вынос с поверхностным и грунтовым стоком (M_{leach} , при бассейновой и иной площадной оценке – M_{runoff}) и накопление в почвах в иммобильных формах ($M_{SD(acc)}$). При этом антропогенное поступление загрязнителей в ландшафты должно полностью компенсироваться процессом естественной санации:

$$M_{dep}^{max} = M_{upt} + M_{leach} + M_{SD(acc)}$$

Результаты и обсуждение. Для поддержания геохимической устойчивости на неизменном уровне важно, чтобы отсутствие отчуждения токсичных элементов с урожаем на заброшенных землях полностью компенсировалось бы долговременной аккумуляцией в древесине в процессе их естественного зарастания. Нами установлено, что на данной стадии развития постагрогенных экосистем такой компенсации не происходит, поскольку процесс зарастания медленный, вероятностный: охватывает ветровые тени уже имеющихся лесных массивов и многократно снижается уже на расстоянии 10–20 высот крон деревьев – источников семян (рис. 2). Свыше 90% заброшенных земель до сих пор имеют исчезающе низкую полноту древостоя. При близости концентраций ртути C_{Hg} в древесине зональных лесных экосистем, заброшенных земель и в культурных растениях именно низкая полнота древостоев определяет многократное снижение биогеохимической устойчивости заброшенных земель к поступлению Hg по сравнению с агроценозами и даже с зарастающими горельниками Мещеры (табл. 1).

Почвенно-геохимическое опробование показало, что наиболее благоприятные условия для накопления биодоступной ртути складываются в настоящее время именно на заброшенных землях (табл. 2). Такое накопление происходит под влиянием роста аэрального потока Hg в совокупности с изменениями гумусного состояния почв после выведения их из оборота. При этом низкая скорость зарастания древесной растительностью не обеспечивает должных темпов иммобилизации избытка под-



Рис. 2. Точка II: общий вид зарастающего поля (на заднем плане – локальная зона активного зарастания в ветровой тени лесополосы: отмечена стрелками).

Таблица 1. Роль различных категорий земель в биогеохимических потоках ртути в природно-антропогенных ландшафтах Рязанской области (без учета данных по т. V)

| Категории земель | Доля в площади района исследований, % | Прирост древесины с корой или урожай товарной сельхозпродукции, т/км ² /год | C _{Hg} , мкг/кг | Средняя полнота древостоя | Hg _{супр} , г/км ² /год | Доля в суммарной биогеохимической санации ртути, % |
|---------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------|---------------------------|---|--|
| Леса | 24,0 | 145,6 | 11,66 | 0,657 | 1,697 | 19,2 |
| Горельники 2010 г. | 11,6 | 60,3 | 8,62 | 0,5-0,8 | 0,520 | 2,9 |
| Заброшенные сельхозугодья | 12,5 | 10,6 | 9,09 | 0,038 | 0,096 | 0,6 |
| Агроценозы | 49,5 | 459,4 | 6,99 | - | 3,211 | 76,8 |

Таблица 2. Результаты дисперсионного анализа для содержания подвижных форм ртути (С_{Hg}-подв.*) в почвах в зависимости от ландшафтных условий и типа землепользования

| Категории земель | Суглинистые почвы** | | | Песчаные почвы*** | | |
|---------------------------|---------------------|-----------------------------|-------|-------------------|-----------------------------|-------|
| | X | σ _z ² | α | X | σ _z ² | α |
| Заброшенные сельхозугодья | 4,32 | 0,52 | 0,002 | 4,26 | 1,84 | 0,019 |
| Леса | 2,86 | 1,09 | | 2,79 | 1,99 | |
| Пахотные почвы | 2,39 | 1,41 | | - | - | |
| Эрозионная сеть | 2,97 | 2,98 | | - | - | |

Примечания: X – среднее значение C_{Hg-подв.}, мкг/кг; σ_z² – внутригрупповая дисперсия, мкг/кг; α – уровень значимости (нуль-гипотеза отвергается при α < 0,05). * – Экстрагент – ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 (формы, потенциально доступные для корневого поглощения); ** – ландшафты зон широколиственных лесов и лесостепи; *** – ландшафты зоны смешанных лесов Мещерской природной провинции.

вижных форм Hg в приросте древесины (как в старовозрастных лесах), и основной средой их аккумуляции становится почва.

Один из крупнейших массивов заброшенных земель (точка опробования V) расположен в месте пересечения господствующих путей воздушных переносов загрязнителей (рис. 3). В его пределах нами зафиксированы «ураганные» концентрации Hg в фитомассе березы – даже в стволовой древесине, для которой типично минимальное накопление зольных элементов (табл. 3), коррелирующие с региональным максимумом почвенных концентраций биодоступных форм Hg. Это приводит к многократному росту емкости биокруговоротов Hg, что может быть ошибочно принято за рост геохимической устойчивости природно-антропогенных экосистем за счет забрасывания земель (рис. 4). Тем не менее, такой «рост» представляется нам мнимым, поскольку проявляется он локально, совпадает с траекториями региональной воздушной миграции выбросов и территориально соответствует техногенным аномалиям иных загрязняющих веществ (рис. 3). По-видимому, т. V является показательным примером «срыва адаптации» растений к техногенному воздействию. Этому способствует и «фильтрующий» характер постагрогенной растительности, что усугубляет последствия техногенеза.

Выводы. Таким образом, спонтанная постагрогенная реградация сельхозугодий на своих ранних стадиях – явление деструктивное не только с социально-экономических, но и с эколого-геохимических позиций. Забрасывание пашни в среднем до 35 раз снижает биогеохимическую устойчивость

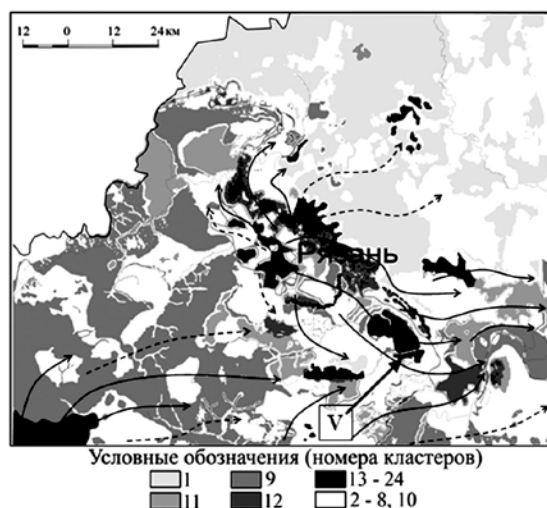


Рис. 3. Ареалы фоновых и техногенных почвенно-геохимических обстановок в центре Рязанского региона по результатам кластерного анализа. Кластер 1 – фон песчаных и органических (торфяных) почв Мещерской низменности; кластер 11 – фон легкосуглинистых почв Мещеры и севера Окско-Донской равнины; кластер 9 – фон средне- и тяжелосуглинистых почв юга региона (черноземов и серых лесных); кластер 12 – фон пойменных аккумуляций; кластеры 13–24 – ареалы техногенного загрязнения почв тяжелыми металлами; кластеры 2–8 и 10 – генетически неоднородны. Стрелками показаны среднегодовые траектории атомно-техногенного воздействия, сформированные под влиянием рельефа и эффекта вымывания осадками (составлено по данным, полученным нами ранее). Показана локализация т. V с аномально высокими концентрациями Hg в древесной растительности заброшенных земель.

Таблица 3. Концентрация ртути в тканях постагрогенной древесной растительности (отбор образцов 18.02.15 и 03.03.15, преобладающий возраст растений 6–18 лет)

| Точка опробования | Концентрация Hg, мкг/кг воздушно-сухой фитомассы | | | Ботанический вид |
|-------------------|--|-------------|---------|-------------------------|
| | древесина | кора ствола | ветви | |
| II | 9,56 | 12,65 | 10,15 | <i>Pinus sylvestris</i> |
| III | 8,71 | 9,88 | 14,86 | <i>Betula verrucosa</i> |
| IV | 4,90 | 8,42 | 9,37 | |
| V | 267,10 | 553,61 | 2056,74 | |
| VI | 9,03 | 11,30 | 7,63 | |
| VII | 5,12 | 10,96 | 10,02 | |
| P1 | 6,84 | 18,25 | 42,55 | |

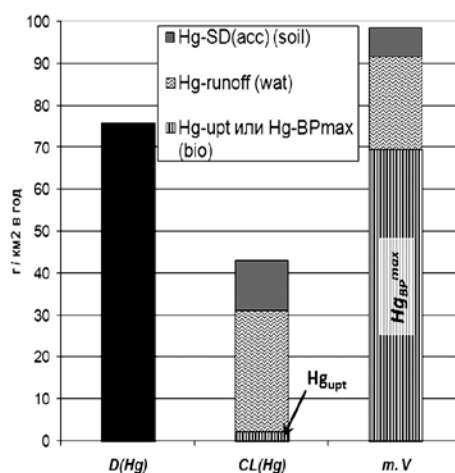


Рис. 4. Среднерегиональная критическая нагрузка ртути (CL(Hg)) в сопоставлении со средним уровнем ее атмосферных выпадений в 2010 г. (D(Hg)) и фактическим биопоглощением в точке V (HgBPmax). HgBPmax – только долговременное накопление ртути в приросте стволовой древесины с корой на заброшенных землях т. V без учета рецикличной биогенной миграции. В столбце «CL(Hg)» приведены среднерегиональные значения параметров Hgrunoff и HgSD(acc), в столбце «т. V» – то же, для локальной точки опробования № V. Параметр Hgupt – среднерегиональный (определен для биокруговоротов на землях всех категорий с учетом соотношений их площадей) и характеризует безопасный для экосистем и человека уровень ежегодного биопоглощения Hg. Параметр HgBPmax – фактическое биопоглощение постагрогенной древесной растительностью в т. V, как пример возможного «срыва адаптации» биоблока ландшафтов к техногенезу.

экосистем к поступлению ртути. Однако при определенных условиях именно растительность заброшенных земель за счет менее совершенных барьерных механизмов поглощения токсикантов способна компенсировать привнос Hg из атмосферы одной лишь иммобилизацией в стволах и ветвях. Тем не менее, этот мнимый рост устойчивости в действительности является индикатором «срыва» адаптационных механизмов к техногенному загрязнению на экосистемном уровне – особенно с учетом эффективного перехвата постагрогенными сообществами мигрирующих в атмосфере загрязнителей. Биогеохимические процессы на заброшенных землях характеризуются крайней нерегулярностью и мозаичностью в пространстве (и, очевидно, во времени), что в целом типично для экосистем ранних стадий сукцессии.

ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫЕ РЕАГЕНТЫ И ВОПРОСЫ ГЕОХИМИИ СЕЛИТЕБНЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Д.М. Хомяков

Факультет почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва; khom@soil.msu.ru

Противогололедные реагенты (ПГР) - твердые сыпучие, твердые увлажненные («смоченные соли») или жидкие (растворы), взаимодействуя со снежно-ледяными отложениями, обеспечивают их плавление (обычно частичное) с образованием водных растворов ПГР (солей), имеющих температуру замерзания ниже 0°C. Снег временно становится влажным, содержащим рассолы. Он механически убирается с поверхности объектов дорожного хозяйства (ОДХ) или тротуаров в регламентные сроки.

Выбор альтернатив должен включать рассмотрение не отдельных реагентов (вещества), а различных технологий зимнего содержания ОДХ или пешеходных зон. Растворы применяются для предварительной обработки дорог до начала снегопада. Во время снегопада используют растворы совместно с твердыми солями, что дает время осуществить своевременную механическую уборку и характеризуется минимальной солевой нагрузкой на городскую территорию. Превентивная обработка до снегопада твердыми реагентами неэффективна – до 80–85% их уносится во время распределения и уже с самого полотна в результате потоков воздуха от движущегося транспорта и ветра. Их следует применять через 30–40 мин после начала снегопада, когда на дороге уже есть снежная масса, что в условиях мегаполиса невозможно.

В случае применения жидких ПГР при распределении на «сухой» асфальт 75–85% остаются на поверхности проезжей части даже в условиях интенсивного трафика. Это оптимально с точки зрения технологической безопасности и предотвращения неконтролируемого распространения солей на территории города. Экологическое значение имеют способы удаления снежной массы, содержащей реагенты, отходы и иные загрязнители; ее аккумуляции; временного хранения и дальнейшей утилизации с полноценной очисткой стоков.

С 1994 по 2000 гг. на дороги и улицы Москвы ежегодно распределялось порядка 350 тысяч тонн твердого хлорида натрия (технической соли). Она использовалась после начала снегопада, снег был уже уплотнен колесами автотранспорта. Проявлялись процессы деградации городских почв, растительности, разрушения инженерных коммуникаций и загрязнения природных вод.

С 2001 г. данная технология не реализовывалась, искали и предложили новые решения. В период с 2004 по 2011 гг. в Москве в границах без новых присоединенных территорий ежегодно использовалось не более 232,0 тысяч тонн жидких ПГР (содержали в сумме 65,0 тысяч тонн солей) и 83,0 тысяч тонн твердых ПГР – соотношение примерно 3:1. Это соответствовало 90-кратной обработке всей площади проезжей части улично-дорожной сети жидкими реагентами за сезон и 30-кратной – твердыми. Средняя норма распределения 40 г/м² (2,7 тысяч тонн соответственно) жидких и 42 г/м² (всего 2,8 тысяч тонн по городу) твердых.

В среднем за зимний сезон на поверхность улично-дорожной сети попадало всего 148 тысяч тонн солей. В общегородском балансе на хлористый кальций в среднем приходилось около 90 тыс. т, хлористый натрий – порядка 56 тысяч тонн, а на другие соли в сумме – не выше 2 тысяч тонн. Непосредственно на дорогах плавилось не более 12–15% всей выпавшей снежной массы. Снег с проезжей части вместе с ПГР аккумулируется в валах в лотковой части улично-дорожной сети, затем вывозится и утилизируется на 56 стационарных и 146 мобильных снегосплавных пунктах и станциях. При закупках учитывались переходящие остатки ПГР.

Распоряжение Департаментом жилищно-коммунального хозяйства и благоустройства города Москвы от 28.09.2011 № 05-14-650/1 «Об утверждении Технологии зимней уборки проезжей части магистралей, улиц, проездов и площадей (объектов дорожного хозяйства г. Москвы) с применением противогололедных реагентов и гранитного щебня фракции 2–5 мм (на зимние периоды с 2010–2011 гг. и далее)», сроком действия положительного заключения комиссии ГЭЭ 10 лет (Приказ Департа-

мента Росприроднадзора по ЦФО от 12.09.2011 № 08-Э), осуществило в границах без присоединенных новых территорий замену обработок жидкими- соответствующими обработками твердыми ПГР. Твердые реагенты – механические смеси различных солей, а именно хлорид натрия (75–80% массы), кальция, калия и формиат натрия.

Комбинированные ПГР (КР тв.) предназначены для пешеходных зон, парков и дворовых территорий. В них помимо вышеперечисленных солей добавлена мраморная крошка. Тротуары были включены в список ОДХ, куда ранее не входили. С 2005 по 2010 гг. на них использовался только гранитный щебень, а соли в этот период не применялись. Ранее с 2002 по 2005 гг. на всех тротуарах Москвы за зиму распределяли только 10–12 тысяч тонн спрессованно-компактированной смеси, состоящей из 75% хлорида натрия и 25% хлорида кальция (ХКНМ, «Айсметл», ХКН тв.). Это оптимальное сочетание солей в составе твердого реагента. Он отличается быстротой действия (хлорид кальция в отличие от хлорида натрия растворяется в воде с выделением тепла), имеет высокую плавящую способность в широком диапазоне отрицательных температур (до минус 20°C), вызывает минимальные риски засоления почв при возможном попадании ПГР на объекты озеленения.

С зимы 2011–2012 гг. общая разрешенная солевая нагрузка в городе стала свыше 387 тысяч тонн за сезон на сухое вещество (в 2011 г. – 423 тысяч тонн). Согласовано использование 200 тысяч тонн твердых ПГР на проезжей части ОДХ, 150 тысяч тонн – на тротуарах и пешеходных зонах. Возможен пересмотр и увеличение указанных объемов. Неоправданно лимитировано применение жидких ПГР – в 2011 г. до 260 тысяч тонн, далее – до 135 тысяч тонн.

В общегородском балансе в 2009–2010 гг. на хлористый кальций приходилось около 107 тысяч тонн, хлористый натрий – порядка 36 тысяч тонн, а на другие соли в сумме – не выше 2 тысяч тонн. С конца 2011 г. по настоящее время хлористый натрий составляет две трети баланса – свыше 200 тысяч тонн. Установлены нормативы для «допустимого содержания химических веществ, не относящихся к действующему веществу в составе ПГР» по особо опасным 12 химическим элементам: фтору, цинку, свинцу, ртути, меди, молибдену, хрому, мышьяку, кадмию, селену, никелю и кобальту. Для твердых ПГР суммарная концентрация перечисленных поллютантов составляет 668,0 мг/кг, а для жидких – 238,2 мг/кг. Их расчетное ежегодное возможное совокупное поступление в окружающую среду города увеличивается на 250–300 тонн.

На тротуарах и пешеходных зонах КР тв. с высокими нормами распределения, способствуют существенно усилению пылеобразования, загрязнения и солевой нагрузки. Разовая обработка составляет 80–200 г/м². На 1 м² любой пешеходной зоны Москвы при 50 обработках в среднем за зиму поступит как минимум от 4,0 до 10,0 кг солей, а при 75 – 6,0–15,0 кг соответственно, не менее 50% этого количество составляет хлористый натрий (NaCl), или 2,0–7,5 кг. Формиат натрия (NaHCO₂) во внешней среде постепенно превращается (окисляется) до бикарбоната или карбоната натрия (сода) - NaHCO₃ или Na₂CO₃. Ее негативное воздействие на почву и растения при равных концентрациях сильнее, чем у хлористого натрия. Плавящая способность формиата натрия примерно в 1,5 раз ниже хлорида натрия и ограничена диапазоном минус 15°C.

За четыре зимних сезона 2011–2015 гг. в городе было аккумулировано 562 тысячи тонн КР тв. Снег с тротуаров, пешеходных зон, дворов складывается на газонах или попадает в лотковую часть дорог. Созданы предпосылки для деградации городских почв и зеленых насаждений. Часть мраморной крошки неизбежно попадает в ливневую канализацию, накапливаясь, засоряя коллектора и трубы, способствуя подтоплению ОДХ в период обильного выпадения осадков. Происходящее сейчас расширение тротуаров и пешеходных зон, сужение проезжей части улиц усилит эффект.

Хлорид калия образует эвтектику со льдом при температуре –10,6°C. В качестве ПГР он был бы теоретически востребован лишь при небольших морозах. Использование агрохимикатов вне агротехнологий запрещено – Федеральный закон от 19.07.1997 № 109-ФЗ (ред. от 17.04.2017) «О безопасном обращении с пестицидами и агрохимикатами», и должно контролироваться Росприроднадзором – Приказ от 18.10.2016 № 670 (ред. от 15.12.2017).

Согласно ГН 2.1.7.2041-06 ПДК валового содержания по хлориду калия (в пересчете на K₂O) в почвах составляет 360 мг/кг с учетом фона (кларка), лимитирующий показатель вредности – водномиграционный. Для КС1 эта величина составляет 570 мг/кг. Таким образом, на 1 м² в слое 0–10 см при средней плотности почвы 1,25 г/см² должно содержаться всего не более 71 г хлористого калия.

По факту за семь зимних периодов 2004–2011 гг. в среднем на территорию города попадало не выше 148 тысяч тонн солей за сезон (зимой 2010–2011 гг. – примерно 116 тысяч тонн). За 2011–2018 гг. – уже свыше 305 тысяч тонн ежегодно. Объемы использования ПГР растут, обусловленные ими геохимические потоки на селитебных территориях и сопутствующие экологические риски должны объективно оцениваться. Задача снижения объемов антропогенного поступления солей на территорию города остается по-прежнему актуальной.

ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ Cd В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ НОВОЧЕРКАССКОЙ ГРЭС¹

В.А. Чаплыгин, С.С. Манджиева, Т.М. Минкина, И.Н. Сазонов, Г.О. Коркин
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, otshelnic87.ru@mail.ru

Введение. Растения способны в течение длительного периода времени аккумулировать до определенного уровня элементы, содержание которых в почве превышает предельно допустимую концентрацию. После достижения критического уровня содержания тяжелых металлов (ТМ) происходят неблагоприятные изменения физиологических процессов в растении. Серьезную угрозу представляет отсутствие каких-либо визуальных признаков токсикации растений при опасном для человека и животных содержании поллютантов. Одним из основных источников загрязнения окружающей среды ТМ являются предприятия энергетической отрасли промышленности. Так, 1% всех выбросов поллютантов в атмосферный воздух Российской Федерации приходится на филиал ОАО «ОГК-2» «Новочеркасская» ГРЭС (НЧГРЭС), Ростовской области – свыше 50%, на Новочеркасске – приходится порядка 90% [10]. Кадмий является распространенным поллютантом, характерным для почв городских территорий [5, 12]. Способность Cd, перемещаясь по пищевой цепи, попадать и накапливаться в организме животных и человека делает этот элемент опасным веществом, за содержанием которого в объектах окружающей среды необходим строгий надзор.

Объект и методы исследований. Площадки мониторинга были заложены в 2007 году в разных направлениях и на различном расстоянии от Новочеркасской ГРЭС (табл. 1) (1–20 км) [8,9]. В соответствии с розой ветров было установлено преобладающее северо-западное направление, на котором отбирались образцы почв и растений мониторинговых площадок № № 4, 8–10 и близлежащей к данному направлению площадки № 5. Исследовались почвы прилегающей к НЧГРЭС территории, представленные черноземом обыкновенным, лугово-черноземной и аллювиально-луговой почвами поймы р. Тузлов, а также укосы травянистых растений, произрастающих на данной территории (табл. 2). Преобладающими видами, из которых формировался средний укос трав, являлись амброзия полыннолистная (*Ambrosia artemisiifolia* L.), полынь австрийская (*Artemisia austriaca* Pall. ex. Wild.), тысячелистник благородный (*Achillea nobilis* L.), пижма обыкновенная (*Tanacetum vulgare*), цикорий обыкновенный (*Cichorium intybus*), пырей ползучий (*Elytrigia repens* (L.) Nevski), мятлик луговой (*Poa pratensis* L.) [11].

Образцы почв и растений отбирали ежегодно в период 2007–2017 гг. во второй декаде июня в период массового цветения, поскольку максимальное поступление химических элементов в наземную фитомассу приурочено именно к этой фазе [6]. Общее содержание Cd в почве определялось рентген-флюоресцентным методом. Минерализацию проб растений проводили методом сухого озоления по ГОСТ 26657-85 [4]. Кислотная экстракция Cd из золы осуществлялась растворением в 20%-м растворе HCl с атомно-абсорбционным окончанием [7].

Результаты исследований. В результате проведенных исследований установлено, что общее содержание Cd в почве не превышает ориентировочно допустимую концентрацию [3] (2 мг/кг) (табл. 1). Исключение составляет почва площадки № 5 в 2011 г. Отмечается многолетнее превышение кларка

Таблица 1. Общее содержание Cd (в мг/кг) в слое почв 0–20 см площадок мониторинга за период 2007–2017 гг.

| № площадки мониторинга, направление и расстояние от источника, км | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | Среднее |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1. 1,0 СВ | 0,7 | 0,5 | 0,8 | 0,6 | 0,9 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 0,8 | 0,9 | 0,7 |
| 2. 3,0 ЮЗ | 0,6 | 0,8 | 0,7 | 0,9 | 0,8 | 0,6 | 0,8 | 0,7 | 0,8 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| 3. 2,7 ЮЗ | 0,5 | 0,3 | 0,3 | 0,5 | 0,3 | 0,7 | 0,6 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,4 | 0,5 |
| 4. 1,6 З | 1,1 | 0,9 | 1,2 | 1,0 | 1,5 | 0,9 | 1,2 | 1,0 | 1,3 | 1,1 | 1,2 | 1,1 |
| 5. 1,2 СЗ | 1,3 | 1,5 | 1,7 | 1,3 | 2,2 | 1,5 | 1,8 | 1,6 | 1,9 | 1,7 | 1,8 | 1,4 |
| 6. 2,0 СЗ | 1,1 | 0,9 | 1,2 | 1,0 | 1,5 | 0,9 | 1,3 | 1,2 | 1,3 | 1,4 | 1,3 | 1,1 |
| 7. 1,5 С | 0,7 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | 0,4 | 0,7 | 0,6 | 0,9 | 1,1 | 0,8 | 0,6 | 0,6 |
| 8. 5,0 СЗ | 0,5 | 0,6 | 0,8 | 1,1 | 0,9 | 0,6 | 0,9 | 0,7 | 1,2 | 0,6 | 0,7 | 0,7 |
| 9. 15,0 СЗ | 0,3 | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 0,3 |
| 10. 20,0 СЗ | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 0,2 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |

Примечание: полужирным шрифтом выделены превышения кларка для Cd в почвах (0,5 мг/кг) [1].

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-35-60055_мол_а_дк, № 18-55-05023 Арм_а., ведущей научной школы № НШ-3464.2018.11.

Таблица 2. Содержание Cd (в мг/кг) в надземной части травянистых растений, произрастающих на площадках мониторинга, за период 2007–2017 гг.

| № площадки мониторинга, направление и расстояние от источника, км | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | Среднее |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1. 1,0 СВ | 0,40 | 3,10 | 3,50 | 0,30 | 0,50 | 0,10 | 0,40 | 0,09 | 0,40 | 0,53 | 0,60 | 0,70 |
| 2. 3,0 ЮЗ | 0,50 | 0,20 | 0,30 | 0,20 | 1,30 | 0,10 | 0,10 | 0,20 | 0,50 | 0,32 | 0,22 | 0,47 |
| 3. 2,7 ЮЗ | 0,30 | 0,10 | 0,20 | 0,10 | 0,30 | 0,10 | 0,20 | 0,10 | 0,20 | 0,16 | 0,23 | 0,22 |
| 4. 1,6 З | 1,50 | 1,20 | 1,80 | 1,50 | 0,90 | 0,60 | 0,70 | 0,05 | 0,20 | 0,35 | 0,24 | 1,06 |
| 5. 1,2 СЗ | 1,70 | 0,20 | 0,30 | 1,20 | 0,50 | 0,10 | 1,20 | 0,10 | 0,20 | 0,28 | 0,16 | 0,94 |
| 6. 2,0 СЗ | 0,60 | 0,20 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,50 | 0,60 | 0,13 | 0,50 | 0,14 | 0,26 | 0,40 |
| 7. 1,5 С | 0,40 | 0,70 | 0,80 | 0,50 | 0,30 | 0,10 | 0,10 | 0,13 | 0,30 | 0,22 | 0,15 | 0,38 |
| 8. 5,0 СЗ | 0,20 | 0,50 | 0,50 | 0,27 | 0,60 | 0,10 | 0,20 | 0,05 | 0,10 | 0,10 | 0,12 | 0,22 |
| 9. 15,0 СЗ | 0,20 | 0,10 | 0,20 | 0,10 | 0,70 | 0,10 | 0,20 | 0,07 | 0,10 | 0,13 | 0,20 | 0,16 |
| 10. 20,0 СЗ | 0,20 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,30 | 0,10 | 0,20 | 0,02 | 0,10 | 0,06 | 0,11 | 0,19 |

Примечание: полужирным шрифтом выделены превышения МДУ для общего содержания Cd в кормах (0,3 мг/кг) [2].

Cd в почвах [1] на всех площадках в пределах 5 км вокруг предприятия. Следует отметить, что участки, расположенные по направлению преобладающих ветров, подвержены наибольшей техногенной нагрузке и имеют стабильно высокое содержание металла.

В то же время на других площадках мониторинга на расстоянии до 5 км от источника загрязнения отмечается постепенное увеличение концентрации Cd в почве, начиная с 2011 г. На расстоянии 15–20 км от НЧГРЭС (площадки №№ 9 и 10) превышений кларка не установлено.

Аналогичная тенденция наблюдается для содержания Cd в травянистых растениях, произрастающих на мониторинговых площадках (табл. 2). Наибольшие превышения максимально допустимого уровня (МДУ) для кормовых трав [2] установлены в пределах 2 км от электростанции в направлении преобладающих ветров, а также прилегающих к нему, и имеют максимальные значения в период 2008–2010 гг. На расстоянии 5–20 км от НЧГРЭС превышения МДУ за период исследований практически не фиксируются. В среднем содержание элемента в укосе трав на большинстве площадок мониторинга превышает МДУ Cd в 1,3–3,5 раз.

Закключение. Таким образом, установлено превышение кларка Cd в почве и МДУ для кормовых трав в растениях в пределах 5 км вокруг НЧГРЭС. Наибольшее содержание элемента в почве и растениях отмечается на площадках, расположенных в направлении преобладающих ветров. В среднем за период 2007–2017 гг. превышение МДУ в растениях территории исследований составляет от 1,3 до 3,5 раз. Содержание Cd в почве имеет тенденцию к увеличению, что указывает на аккумуляцию элемента в результате техногенной эмиссии поллютанта.

Литература

1. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., 1957. 237 с.
2. Временные максимально допустимые уровни (МДУ) некоторых химических элементов госстипола в кормах сельскохозяйственных животных. Утвержден Главным Управлением Ветеринарии министерства сельского хозяйства РВ, 1991.
3. ГН 2.1.7.2042-06. Ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве; Гигиенические нормативы / М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. 11 с.
4. ГОСТ 26657-85. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания фосфора.
5. Ильин В.Б., Сысо А.И. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение / РАН, Сибирское отделение, ин-т. Почвоведение и агрохимии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. – 220 с.
6. Кизилкая Р., Денгиз О., Оязици М.А., Ашкин Т., Микайылов Ф., Шейн Е.В. Пространственное распределение тяжелых металлов в почвах равнинной территории Бафра (Турция) // Почвоведение. 2011. № 12. С. 1465-1474.

7. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М.: ЦИНАО, 1992. 61 с.
8. Отчет о результатах крупномасштабных геохимических и радиометрических исследований экологической обстановки г. Новочеркаска, проведенных в 1991-1994 гг. Отчет о НИР. – Новочеркасск: ГНПП «Прогресс», 1995. - Кн. 1-5. С. 178.
9. Чаплыгин В.А., Бурачевская М.В., Чернигина Н.В., Бауэр Т.В., Минкина Т.М. Накопление меди, свинца и цинка естественной травянистой растительностью в условиях воздушного загрязнения // Сборник трудов VI Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы. Взгляд в будущее». СОЛ «Лиманчик». Ростов-на-Дону, 2010. С. 439-441.
10. Минкина Т.М., Манджиева С.С., Чаплыгин В.А., Мотузова Г.В., Бурачевская М.В., Бауэр Т.В., Сушкова С.Н., Невидомская Д.Г. Влияние аэротехногенных выбросов на содержание тяжелых металлов в травянистых растениях Нижнего Дона // Почвоведение. 2017. № 6. С. 759-768. DOI: 10.7868/S0032180X17060077
11. Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Chaplygin V.A., Bauer T.V., Burachevskaya M.V., Nevidomskaya D.G., Sushkova S.N., Sherstnev A.K., Zamulina I.V. Content and distribution of heavy metals in herbaceous plants under the effect of industrial aerosol emissions // Journal of Geochemical Exploration. 2016. DOI:10.1016/j.gexplo.2016.05.011
12. Shakery A., Razikordmahalleh L., Ghasemi M.R., Modabberi S. Distribution of soil heavy metal contamination in Hashtgerd, Iran // Proceedings of the International Soil Science Congress on Management of Natural Resources to Sustain Soil Health and Quality / Eds. R. Kizilkaya, C. Gulser, O. Dengiz Samsun. Turkey: Ondokuz Mayıs University, 2010. P. 433–438.

ФИТО-ОЧИСТНОЕ СООРУЖЕНИЕ КАК ОБЪЕКТ ЛОКАЛИЗАЦИИ, ТРАНСФОРМАЦИИ И МИГРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОКСИКАНТОВ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.М. Щеголькова, К.Ю. Рыбка, Ю.А. Завгородняя, Ю.Н. Шатрова, В.В. Демин

МГУ имени М.В. Ломоносова, Институт водных проблем РАН, Москва; nshegolkova@mail.ru

Введение. В настоящее время одним из основных источников загрязнения природных систем являются сточные воды, в состав которых помимо биогенных элементов входят органические токсиканты (ОТ) и тяжелые металлы (ТМ). Органические токсиканты, в том числе ксенобиотики – искусственные, синтезированные человеком вещества, поступают в окружающую среду в основном с бытовыми сточными водами и стоками сельскохозяйственного и животноводческого секторов (лекарства, косметические средства, пестициды, гербициды), а тяжелые металлы в высокой концентрации – с промышленными сточными водами и в результате смыва с полотна автострад. И те, и другие могут нанести неопределимый ущерб экосистеме, в которую они попадают даже в небольших концентрациях.

Начиная с конца прошлого века для очистки сточных вод и локализации содержащихся в них поллютантов используют фито-очистные системы (ФОС) – неглубокие водоемы, засаженные высшей водной растительностью, расположенные над или под поверхностью земли. Основными компонентами ФОС являются фильтрующая среда или загрузка (почва, песок, гравий или их смесь), растительная составляющая (макрофиты) и сообщество микроорганизмов. По сути это искусственно созданные (антропогенные) экосистемы со встроенными техническими элементами, предназначенными в основном для контроля и распределения поступающего в ФОС потока сточных вод. Очистка стоков происходит в них за счет тех же физических, химических и биологических механизмов, что и самоочищение вод в природных экосистемах. Локализация поллютантов является первым этапом очистки сточных вод в ФОС (она осуществляется за счет направленного поступления загрязненных стоков в систему). Далее происходит трансформация и миграция органических токсикантов и тяжелых металлов внутри системы, эти процессы включают в себя ассимиляцию высшими растениями, микробиологическую трансформацию прикорневым сообществом бактерий и ряд химических реакций, которые протекают в данных условиях среды.

Важным преимуществом ФОС по сравнению с другими природоподобными и природными системами является их «компактность». Так, если для получения пищи для одного жителя планеты необходимы десятки и сотни квадратных метров сельскохозяйственных почв, то для очистки стоков в ФОС – 0,2–10 м² на одного жителя. Несмотря на то, что сейчас насчитываются десятки тысяч фито-очистных систем разных конструкций по всему миру, в нашей стране эта технология пока не получила широкого распространения.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования является фито-очистное сооружение открытого типа, расположенное в Донском районе г. Москвы. В ФОС поступает диффузный сток с Третьего транспортного кольца, а также, вероятно, сточные воды с расположенной рядом автомойки и ТЭЦ. Проектная площадь системы – 5925 м², объем – 7445 м³, средний расход воды, поступающей в ФОС – 34000 м³/сут, среднее время пребывания – 6–7 ч.

Для проведения химического анализа на органические поллютанты был произведен отбор проб воды и донных отложений (ДО). Пробы воды отбирались в местах с наиболее высокой скоростью потока и хорошим перемешиванием из слоя 0–30 см дважды в летний период (июнь, июль), дважды в осенний период (сентябрь, октябрь) и в зимний период (после интенсивного снеготаяния). Пробы донных отложений отбирались в январе дночерпателем в местах с наименьшей скоростью водного потока и высокой интенсивностью накопления донных осадков. После стандартной пробоподготовки проводили экстракцию органических соединений, очистку и фракционирование пробы.

Качественную идентификацию и количественное определение органических поллютантов проводили методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии на газовом хроматографе Agilent 6890N.

Обсуждение результатов. В составе проб воды и донных отложений были идентифицированы следующие органические токсиканты:

- нефтепродукты (НП), источник – автомобильные топлива, масла и выхлопы;
- эфиры фталевой кислоты (фталаты), источник – пластиковая тара, попадающая в стоки в составе бытовых отходов;
- полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), источник – автомобильные выхлопы, думы, сажи различного происхождения;

Также в ФОС были детектированы сложные алифатические эфиры (моно-, ди- и триэфиры адипиновой, лауриновой, пальмитиновой, миристиновой и лимонной кислот), источником поступления которых являются моющие и косметические средства, детергенты и герметики.

Эффективность очистки воды от ОТ в ФОС была оценена в периоды регулярного и залпового сброса (таблица).

Полученные данные указывают на то, что:

1. Поступающие в ФОС стоки обладают большим разбросом по содержанию ОТ на входе в систему (в 2 раза по нефтепродуктам и ПАУ и в 12 раз по фталатам), что в целом характерно для диффузных ливневых стоков;
2. Эффективность очистки нестабильна. В период регулярного сброса эффективность очистки невысока или отрицательна;
3. В период залпового сброса, когда концентрации ОТ на входе в несколько раз выше, чем в период регулярного сброса, эффективность очистки составляет более 70%. Содержание всех групп проанализированных токсикантов в стоке после прохождения через ФОС снизилось до величин, наблюдаемых в период регулярного сброса;
4. В оба периода концентрация проанализированных ОТ на выходе превышает установленные ПДК (0,3 мг/л для нефтепродуктов, 0,2 мг/л для дибутилфталата и 1 нг/л для ПАУ);
5. Состав органических соединений в воде ФОС заметно отличается от состава донных отложений. Например, в составе фракции фталатов в воде относительно преобладают более низкомолекулярные и, соответственно, более легкорастворимые гомологи, тогда как в составе фталатов донных отложений доминируют соединения с длиной цепи алкильных заместителей более 8 углеродных атомов. В целом концентрация органических поллютантов в осадке в несколько раз выше, чем в воде, что свидетельствует о формировании зон аккумуляции органики и локализации загрязняющих веществ внутри системы.

Что касается тяжелых металлов, то анализ литературных источников показал, что ФОС способны очищать стоки от таких металлов, как медь, никель, свинец, кадмий, хром, цинк и ртуть с эффективностью до 99% [1]. При этом работают следующие механизмы:

Эффективность очистки сточных вод от органических загрязняющих веществ в ФОС открытого типа в периоды регулярного сброса и залпового сброса (интенсивное снеготаяние)

| Группа загрязняющих веществ | Концентрация ОТ в воде на входе, мкг/л | Концентрация ОТ в воде на выходе, мкг/л | Минимальная эффективность очистки, % | Максимальная эффективность очистки, % |
|-----------------------------|--|---|--------------------------------------|---------------------------------------|
| <i>Регулярный сброс</i> | | | | |
| Нефтепродукты | 544–1029 | 766–2699 | -92 | 21 |
| Фталаты | 6–72 | 9–47 | -50 | 49 |
| ПАУ | 0,20–0,41 | 0,22–0,44 | -38 | 12 |
| <i>Залповый сброс</i> | | | | |
| Нефтепродукты | 4111 | 1063 | | 74 |
| Фталаты | 23 | 5 | | 78 |
| ПАУ | 2,25 | 0,38 | | 83 |

1. Химическое осаждение и соосаждение;
2. Сорбция;
3. Ассимиляция в биомассу и последующее накопление в растительном детрите;
4. Физическое осаждение, окислительно-восстановительные реакции, испарение и транспирация (ртуть).

Таким образом, фито-очистные системы способны очищать стоки от органических поллютантов и тяжелых металлов. При этом удаление органических загрязняющих веществ происходит в основном за счет биодеструкции микроорганизмами, а тяжелых металлов – сорбции и химического осаждения. При этом происходит накопление поллютантов внутри ФОС (органических веществ – в виде трудно-разлагаемых соединений, металлов – в форме нерастворимых неорганических солей (сульфидов, сульфатов и карбонатов), соединений с оксидами марганца, железа и органическим веществом). Таким образом, ФОС являются эффективным геохимическим барьером, в пределах которого происходит локализация и трансформация загрязняющих веществ различной природы.

Эффективность очистки стоков от ОТ в исследованной нами ФОС нестабильна, система демонстрирует высокую эффективность работы в период залпового сброса, но не обеспечивает соответствие воды на выходе существующим нормативам. Это, вероятно, связано с очень небольшим временем удержания воды в системе (несколько часов), микробиологические процессы разложения органических веществ не успевают осуществляться в полной мере. Мы полагаем, что при увеличении времени удержания эффективность работы системы заметно повысится, что подтверждается многочисленными примерами функционирования подобных систем в других странах.

Литература

1. Рыбка К. Ю., Щеголькова Н. М. Роль фито-очистных сооружений в очистке сточных вод от токсичных металлов // Вода: химия и экология. – 2018. – № 1-3. – С. 101–112.

Раздел II
**ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ХИМИЧЕСКИЕ,
ФИЗИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЧВ**

**ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ НА СУДЬБУ ПЕСТИЦИДА МЕЗОТРИОНА
В ПОЧВАХ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА¹**

Т.В. Алексеева*, А.Н. Мальцева*, Б.Н. Золотарева*, Д.Л. Пинский*, П. Бэсс-Хогган**

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино;

alekseeva@issp.serpukhov.su

**Институт химии Университета Оверни, Клермон-Ферран, Франция

Мезотрион {2-(4-methylsulfonyl-2-nitrobenzoyl)-1,3-cyclohexanedione} – гербицид из группы трикетонов. Трикетоны являются синтетическими аналогами природного фитотоксина лептоспермона, синтезируемого растением *Callistemon citrinus*. В работе изучены особенности поведения мезотриона, коммерческой смеси на его основе (*Callisto*) и основного метаболита (АМВА) в А-гор. четырех почв с контрастными свойствами: чернозем (Ростовская обл.), серая лесная (Московская обл.), краснозем (Абхазия), вертисоль (Овернь, Франция). Оценено влияние свойств почв, а также присутствие ионов адсорбированной Cu^{2+} на иммобилизацию и биодеградацию данных пестицидов в присутствии *Bacillus megaterium Mes11*.

Адсорбция мезотриона и АМВА «чистыми» и «загрязненными» ионами Cu^{2+} почвами была изучена методом изотерм. Загрязненные почвы в дозе 2 г/кг Cu^{2+} были приготовлены на основании результатов изучения адсорбции этих металлов также методом изотерм. Статистический анализ связи параметров адсорбции Cu^{2+} с комплексом детальных почвенных характеристик показал достоверные положительные корреляционные зависимости с рН, ЕКО, содержанием глины, органического С и рядом его характеристик (содержание алкилов, О-алкилов и гумина). Изотермы адсорбции мезотриона, *Callisto* и АМВА почвами, не содержащими ионов Cu , линейные и хорошо описываются уравнением Фрейндлиха. Параметры адсорбции, полученные для мезотриона и *Callisto*, идентичны. Результаты по десорбции показали слабое удерживание мезотриона и АМВА (десорбция составляет 53–92 и 56–70% соответственно). Однако, сурфактанты, содержащиеся в *Callisto*, снижают его десорбцию на 20% по сравнению с мезотрионом- т.е. способствуют лучшему удерживанию и, следовательно, меньшей подвижности. Максимальную адсорбцию пестицидов демонстрирует краснозем, минимальную – вертисоль. Статистическая обработка данных показала лучшие положительные корреляции K_f мезотриона с содержанием оксидов Fe ($R^2 = 0,97–0,99$). Лучшие отрицательные корреляции получены с величиной рН, содержанием органического С и его некоторыми характеристиками - содержанием алкилов, карбоксильных групп и гумина. В случае АМВА лучшие положительные корреляции K_f получены с содержанием Fe- минералов, и с величиной обменной кислотности. Величина рН становится менее значимой, но возрастает роль фракции ила. Таким образом, механизмы взаимодействия мезотриона и его метаболита с почвенными компонентами различаются и судьба их в почвах и окружающей среде – тоже. Результаты экспериментов по адсорбции мезотриона и АМВА почвами, содержащими ионы Cu показали, что ее присутствие в системе влияет на сродство пестицидов по отношению к почвам, и влияние зависит от типа почвы. Так, присутствие Cu в экспериментах с кислыми почвами (краснозем и серая лесная) приводит к практически полной адсорбции мезотриона (94 и 74%), делает ее необратимой (десорбция составляет 0,1–4,0%) и недоступной для изученного микроорганизма – *Bacillus megaterium Mes11*. Результаты экспериментов по адсорбции АМВА почвами, загрязненными ионами Cu показали, что присутствие Cu также влияет на сродство АМВА по отношению к почвам и зависит от типа почвы (величины рН). Присутствие ионов Cu усиливает сродство АМВА к почвам с кислым рН- краснозему и серой лесной почве, и снижает % десорбции АМВА для почв с кислым и нейтральным рН на 19–33%. Данный эффект ионов Cu на судьбу трикетонов можно объяснить формированием прочных комплексов Cu с молекулами трикетонов, реакционная способность которых определяется в первую очередь кислотно-основными свойствами системы.

Литература

Le Person A., Siampiringue M., Sarakha M., Moncomble A., Cornard J.P. The photo-degradation of mesotrione, a triketone herbicide, in the presence of Cu-II ions. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2016. 315. P. 76–86.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ-CNRS (PICs) № 15-54-15015 / № 6554.

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ АНТРОПОГЕННО-ЗАСОЛЕННОЙ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ

М.Н. Бовшин, Е.А. Тимофеева

Факультет почвоведения МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва; *mih.bovshin@yandex.ru*

Ежегодно в крупных городах и на междугородних трассах используется огромное количество противогололедных реагентов (ПГР). Так, только в пределах г. Москва за зимний период используют до 460 тысяч тонн ПГР [9]. Применение ПГР позволяет снизить число несчастных случаев и ДТП, обеспечивает сравнительно комфортное состояние инфраструктуры в зимний период. Однако значительная часть ПГР рано или поздно попадает в окружающую среду. Воздействие ПГР приводит к засолению почв, загрязнению их тяжелыми металлами, угнетению растений и т.д. [5,6]. Ситуация усугубляется неаккуратностью и чрезмерностью внесения ПГР, несоблюдением правил безопасности при их хранении, описанных в ОДН 218.2.027-2003 «Требования к противогололедным материалам» и №ОС-548-р «Руководство по борьбе с зимней скользкостью на автомобильных дорогах».

Несмотря на тяжесть и масштаб вышеописанной проблемы, исследования, которые достаточно подробно описывали бы поведение данных веществ в разных фракциях почвенного раствора, отсутствуют.

Цель работы - изучить и сопоставить химический состав различных фракций жидкой фазы дерново-подзолистой почвы, подвергшейся воздействию ПГР. Объектом исследования стала дерново-подзолистая почва вблизи хранилища противогололедной песчано-соляной смеси в деревне Пантелеевка в Калужской области (вблизи трассы А-108). В ходе модельного эксперимента почвы были подвергнуты засолению путем увлажнения до полной влагоемкости раствором ПГР. Затем в нескольких фракциях жидкой фазы почвы, полученных последовательно методом равновесного центрифугирования (центрифуга Rotofix 32A, RCF до 4186 g), в растворах были определены следующие показатели: рН, содержание основных макроэлементов и некоторых анионов. Также была проведена оценка степени и химизма засоления почвы.

Результаты химического анализа водной вытяжки из почвы показали, что химизм засоления – хлоридный, а степень засоления почвы - очень сильная, что является результатом неконтролируемого попадания компонентов песчано-соляной смеси в окружающую среду со склада, который находится на данной территории на протяжении длительного времени (более 10 лет). Содержание хлорид-ионов в более, чем в семь раз превышает норматив, значение электропроводности выше почти в три раза. По Постановлению Правительства № 514 такие почвы подлежат замене.

Анализ состава жидкой фазы, полученной из пор разного размера при последовательном увеличении давления показал, что концентрация хлорид-ионов остается практически неизменной во всех фракциях почвенного раствора, хотя по литературным данным [1,7] для анионов характерно явление отрицательной адсорбции, проявляющееся в виде положительной корреляции с влажностью почвы. Такое явление наиболее часто наблюдалось для Cl^- . В нашем случае данная корреляция не обнаружена, возможно, из-за того, что не достигнут порог насыщения раствора солью. Легкорастворимые соли, количество которых не превышает порог насыщения в диапазоне влажности (10–20%), находятся в основном в жидкой фазе, с увеличением влажности почв концентрация солей понижается пропорционально разбавлению раствора [2,4]. В нашем случае избыточность используемых ПГР может превышать порог насыщения раствора.

В отношении показателя рН в разных фракциях почвенного раствора получено, что при повышении давления и получения раствора из более мелких пор, рН повышается на 0,5 единицы. Из литературных данных известно обратное, факт повышения кислотности почвенных растворов при понижении влажности установлен в работе [2], где обнаружено незначительное по величине – в пределах десятых долей единиц рН, но устойчивое изменение показателя рН растворов. По данным [8] видно, что с увеличением влажности рН вытяжек дерново-подзолистой почвы возрастает, а чернозема убывает. Данный факт требует дальнейшего исследования.

Литература

1. Водяницкий Ю.Н., Смагин А.В., Яковлев А.С. Факторы изменчивости содержания подвижных форм тяжелых металлов в почве // Экологический вестник Северного Кавказа. 2016. Т. 2016. № 1. С. 27-38.
2. Драчев С., Александрова В. Изменения состава и концентрации свободного почвенного раствора в зависимости от влажности // Почвоведение. 1932. № 1. С. 24-37.
3. Караванова Е.И., Тимофеева Е.А. Химический состав растворов макро- и микропор поверхностных горизонтов некоторых почв ЦЛГПБЗ // Почвоведение. 2009. № 12. С. 1456–1463.
4. Комарова Н.А. Методы выделения почвенных растворов и физико-химические методы исследования почв. М.: Наука. 1968. С. 7-30.
5. Никифорова Е. М., Касимов Н. С., Кошелева Н. Е. Многолетняя динамика антропогенного засоления почв Москвы (на примере Восточного округа) // Почвоведение. 2014. № 3 С. 351–363.

6. Панкова Е.И., Конюшкова М.В., Горохова И.Н. О проблеме оценки засоленности почв и методике крупномасштабного цифрового картографирования засоленных почв// Экосистемы: экология и динамика. 2017. Том №1 . С. 26-54.
7. Романов А.Н., Котванова М.К., Подшивалова И.И. Влияние влажности и засоленности на диэлектрические свойства цеолитовых глин // Почвоведение. 2005. № 4. . С. 453-456.
8. Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Пахомов Е.И. Влияние влажности на гелевые структуры почв и на растворение содержащихся в них солей// Доклады Академии Наук. 2006. Т. 411. № 6. С. 785-787.
9. Хомяков Д. М. Москва солям не верит. О противогололедных реагентах, используемых в Москве за зимний период, и их объеме // Дорожная держава. 2014. № 58. С. 91–95.

ВЛИЯНИЕ Zn И Cd НА ПОСТУПЛЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ В РАСТЕНИИ *Hordeum vulgare*

Л.П. Воронина, Е.В. Морачевская, К.В. Павлов

Факультет почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва; agrosoil@mail.ru

Введение. Поскольку экологические проблемы связаны не только с тяжелыми металлами (ТМ), но и с высокими концентрациями биофильных элементов, сопоставление действия цинка (Zn) и кадмия (Cd) в одном эксперименте представлялось актуальным. В литературе, зачастую, при обсуждении токсического эффекта, эти элементы объединяют в группу ТМ. Однако, механизмы физиологического их действия на растения разные.

Как химический аналог цинка, кадмий может заменять его в энзиматической системе, необходимой для фосфорилирования глюкозы и сопровождать процессы образования и потребления углеводов. Также, может нарушать работу истинных Zn-содержащих металлоферментов (карбоангидраза, дегидрогеназа и др.).

Zn необходим растениям в ничтожно малых количествах, однако недостаток этого элемента, как и избыток, нарушает обмен веществ у растений. Необходимость Cd для жизни и развития растений недооценена, несмотря на то, что в растительном материале он обнаруживается в пределах 0,2–0,8 мг/кг.

Известно, что большая часть ТМ накапливается в корнях растений. Для поглощения корневой системой Zn существуют определенные активные механизмы (стратегии). Cd из почвы поступает в растительные организмы диффузным путем и распределяется по органам в следующем порядке: наибольшая концентрация отмечается в корнях, далее стебли, лист и запасающие органы. Установлено, что повышенное содержание Zn отмечается в генеративных органах и точках роста.

Механизмы, затрудняющие транслокацию элемента в надземную часть и репродуктивные органы, особенно действенны для Cd и значительно меньше выражены для Zn.

Разные физиологические особенности этих элементов диктуют специфику их участия в основном метаболизме, который связан с поступлением и накоплением основных элементов питания (азот, фосфор, калий) в разных органах растения.

Объекты и методы. Вегетационный опыт был заложен на дерново-подзолистой, слабокультуренной почве. Опытная культура – ячмень сорта «Выбор» (*Hordeum vulgare*). Объем вегетационных сосудов – 2 л. В сосуды были внесены растворы питательных солей: NH_4NO_3 , KCl, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, из расчета 10 мг/кг. Цинковые удобрения вносились в виде хелатной формы (13% д.в.) в дозе 25 мг/кг и кадмий в нитратной форме в дозе 10мг/кг почвы. Повторность вариантов – четырехкратная.

В растительных образцах после мокрого озоления по Гинзбургу определяли биогенные элементы: азот – методом Кьельдаля, фосфор – колориметрически с окраской по Дениже, калий – на атомно-абсорбционном спектрофотометре.

Содержание Zn и Cd в растениях определяли после сухого озоления в муфельной печи при 450°C и растворения золы в смеси кислот HCl + HNO₃ (10%) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе фирмы «Hitachi» с использованием пламенного варианта «ацетилен–воздух».

Результаты и обсуждение. Внесение Zn на фоне оптимального уровня минерального питания не повлияло на накопление биологической массы основной и побочной продукции ячменя, тогда как действие Cd сказалось на снижении вегетативной массы ячменя на 13% (с 7,6 до 6,6 г/сосуд, НСР_{0,05} = 0,8) и привело к увеличению массы зерна на 12% (с 5,9 до 6,6 г/сосуд, НСР_{0,05} = 0,6). Содержание зерна в урожае ячменя увеличилось с 44% до 50%.

Стимулирующее действие небольших концентраций Cd на зерно и солому зерновых культур отмечалось и другими исследователями, однако механизмы этого явления изучены недостаточно.

Здоровье человека защищается соблюдением нормативов по содержанию ТМ в рационе или в употребляемой в пищу части растения, который для зерна ячменя соответствует 0,1 мг/кг. Несмотря на

то, что Cd в зерно поступал в меньшем количестве, чем в солому (в 10 раз), его содержание было существенно выше нормы (2,0 мг/кг). Содержание Zn в зерне не нормируется, и его концентрация в два раза ниже в зерне, чем в соломе.

При поступлении Cd в ячмень происходило снижение процентного содержания азота в соломе с 0,91 до 0,73%, что приводило к снижению выноса на 30%. Вынос азота зерном не изменился. Тогда как применение Zn наоборот приводило к снижению выноса азота зерном на 36% (с 118 до 75 мг), а изменение выноса с соломой не значительно.

Цинк и кадмий повлияли на снижение поступления фосфора в ячмень. Цинк снижал содержание фосфора как в соломе (с 0,27 до 0,18%), так и в зерне (с 1,36 до 1,06%). Кадмий снижал содержание фосфора в зерне (с 1,36 до 1,13%), но с учетом увеличения массы по выносу существенных изменений не установлено.

Поступление калия в ячмень в большей степени зависело от поступления Cd в сравнении с Zn. Вынос калия соломой снижался на 42% за счет снижения процентного содержания этого элемента в соломе (с 1,8 до 1,2%) и снижения массы соломы.

По сравнению с Cd внесение Zn слабо влияло на поглощение калия ячменем.

Заключение. Обобщая действие Zn и Cd на поступление питательных элементов, можно констатировать существенное различие между ними. Так, Zn снижал поступление в растения фосфора на 29%, в меньшей степени азота – 21% и слабо влиял на поглощение калия. Кадмий же, наоборот, наибольшее негативное действие оказывал на поступление калия – 28%, слабее влияя на поглощение азота – 17% и на поступление фосфора лишь на 11%.

Известно, что на первых этапах онтогенеза, растение более чувствительно к неблагоприятным факторам. Следовательно, можно предположить, что наиболее сильное негативное действие Cd в растении выражается именно в физиологической его роли транспорта элементов на первых этапах развития. В последующих этапах вегетации, когда токсический эффект ослабевает, поступление питательных элементов усиливается, что способствует формированию генеративных органов растения.

Таким образом, влияние Zn и Cd на поступление питательных элементов в растения существенно отличается и, по-видимому, имеет разные механизмы. Поэтому необходимо разделять негативный эффект, вызванный загрязнением тяжелыми металлами, от негативного действия повышенного содержания в почве микроэлементов, что, вероятно, не позволяет объединять Zn и Cd в одну группу ТМ.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ЭМИССИЮ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПОЧВАМИ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНАТА «СЕВЕРНИКЕЛЬ»¹

М.С. Кадулин, Г.Н. Копцик

Факультет почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва; tubmax1@mail.ru, koptsik@mail.ru

Кольский полуостров является крупным промышленным регионом, где широко развита цветная металлургия. Горно-металлургические комбинаты (ГМК) «Североникель» и «Печенганикель» – крупнейшие источники атмосферных выбросов диоксида серы и тяжелых металлов в Северной Европе. На протяжении десятков лет деятельность медно-никелевых комбинатов сопровождается высоким уровнем выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, что приводит к деградации лесных экосистем (Лесные экосистемы..., 1990; Kashulina et al., 2014). Несмотря на сокращение атмосферных выбросов, современное состояние лесных экосистем в зоне влияния комбината «Североникель» отражает полный спектр стадий техногенной дигрессии. С ростом техногенной нагрузки почвы обедняются органическим веществом и элементами питания и накапливают доступные соединения тяжелых металлов, в первую очередь никеля и меди. Техногенное загрязнение снижает биологическую активность почв. Действие загрязнения подробно исследовано в отношении почвенных микроорганизмов (Евдокимова, 1995; Благодатская и др., 2008; Евдокимова и др., 2011; Koptsik et al., 2005). Однако влияние загрязнения на эмиссию CO₂ почвами *in situ*, а также изменение относительного участия почвенных микроорганизмов и корней растений в формировании потока CO₂ является практически неизученным (Kozlov et al., 2009; Кадулин, Копцик, 2013; Мязин и др., 2014). В этой связи целью работы было определение влияния атмосферного загрязнения на дыхание почв как интегральную характеристику их биологической активности, а также оценка вклада корней и микроорганизмов в поток CO₂ из почв в зоне влияния ГМК «Североникель» в Кольской Субарктике.

Объекты и методы исследований. Исследования проводили на участках многолетнего мониторинга, расположенных по преобладающему (южному) направлению ветров на удалении от 2 до 64 км

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 11-04-01794 и № 18-04-01028.

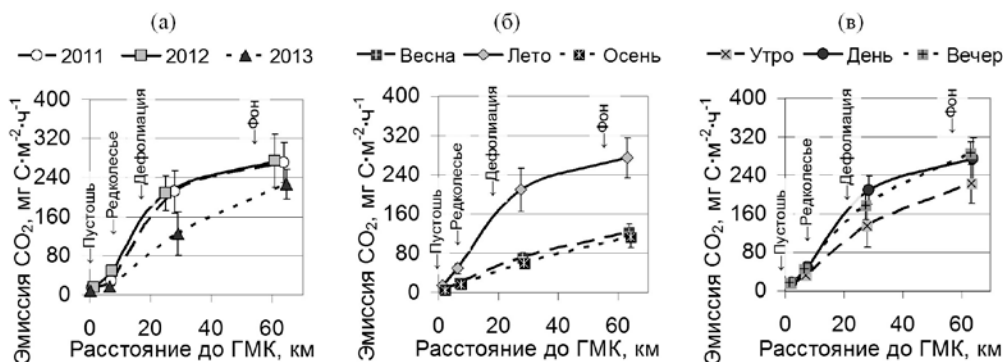


Рис. 1. Зависимость эмиссии CO₂ почвами еловых лесов от стадии техногенной дигрессии на разном расстоянии от источника загрязнения: (а) – летние периоды 2011–2013 гг.; (б) – 2012 г.; (в) – лето 2012 г. Здесь и далее: «усами» показаны доверительные интервалы при $\alpha = 0,05$.

от ГМК «Североникель» (г. Мончегорск). Объектами исследования служили иллювиально-гумусовые / железистые подзолы экосистем еловых лесов, сформировавшихся в автоморфных позициях ландшафта и представляющих последовательные стадии техногенной сукцессии, а также абраземы альфегумусовые техногенных пустошей вблизи комбината.

Измерения эмиссии CO₂ с поверхности почв проводили летом в 2011–2013 гг., а также весной и осенью в 2012 г. Выделение CO₂ почвами в поле определяли камерным динамическим методом в 16-кратной повторности. Для определения дыхания корней использовали полевой метод субстрат-индуцированного дыхания. Его суть состоит в определении увеличения дыхания ненарушенной почвы после внесения раствора глюкозы, что вызывает рост дыхания микроорганизмов, но не корней. Зная коэффициент увеличения микробного дыхания, можно рассчитать долю корневого дыхания в общем потоке CO₂ из почвы (Евдокимов, 2011). Расчет удельного потока CO₂ из почв за летний сезон проводили при аппроксимации зависимости наблюдаемых значений эмиссии CO₂ от температуры с помощью уравнения Аррениуса в модификации J. Lloyd и J.A. Taylor (1994).

Обсуждение результатов. В течение летнего сезона средняя интенсивность выделения C-CO₂ почвой *in situ* в условно фоновом еловом лесу составляет 227–274 мг·м⁻²·ч⁻¹ (рис. 1а). С нарастанием атмосферного загрязнения происходит деградация лесной растительности и почв, что вызывает снижение эмиссии C-CO₂ на стадии дефолиации в 1,5 раза (до 126–211 мг·м⁻²·ч⁻¹). При дальнейшем усилении техногенной нагрузки происходит разрушение лесных экосистем до состояния техногенного редколесья (17–49 мг·м⁻²·ч⁻¹) и пустоши (5–20 мг·м⁻²·ч⁻¹), дыхание почв которых на порядок ниже фонового леса. На протяжении всего градиента загрязнения для сезонной динамики эмиссии CO₂ почвами свойственен ход, характерный для ненарушенных лесов: максимальный уровень эмиссии наблюдается в летний период и минимальный – весной и осенью (в два-три раза меньше) (рис. 1б). Дыхание почв в значительной степени связано с температурой внешней среды, и поэтому летний максимум является типичным для наземных экосистем (Пулы и потоки..., 2007). В течение суток в дневные и вечерние часы дыхание почв на 10-30% больше, чем в утренние (рис. 1в). Суточная динамика выделения CO₂ почвами практически не выражена, по всей видимости, по причине слабого изменения температуры среды, а также освещенности растений в условиях полярного дня летом (Кадулин и др., 2017).

Главными продуцентами CO₂ в почве являются микроорганизмы и корни растений. В фоновом еловом лесу преобладает корневое дыхание, на долю которого приходится 60–70% (рис. 2а). Под дей-

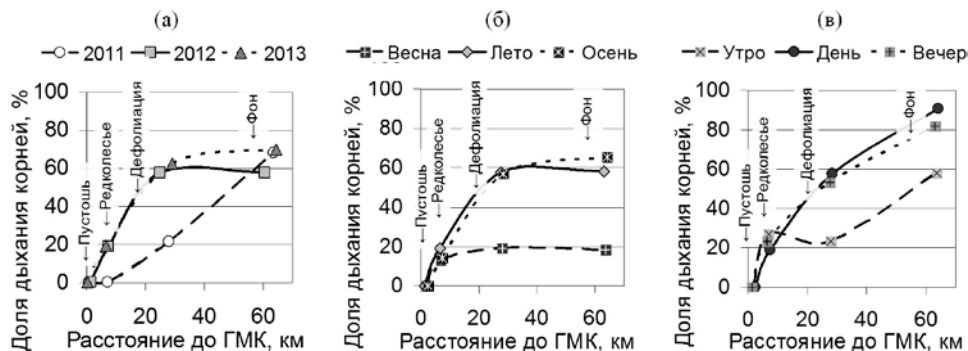


Рис. 2. Зависимость вклада корней в поток CO₂ из почв от стадии техногенной дигрессии на разном расстоянии от источника загрязнения.

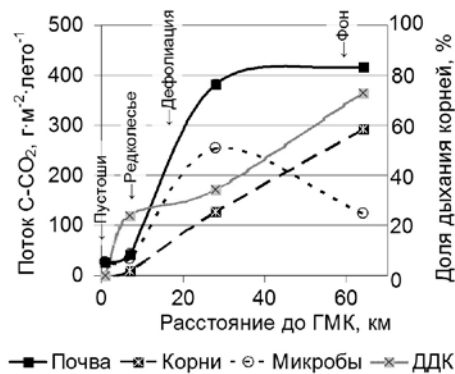


Рис. 3. Удельный летний поток C-CO₂ с поверхности почв еловых лесов (почва), корневое (корни) и микробное (микробы) дыхание (г·м⁻²·лето⁻¹), а также доля дыхания корней (ДДК, %) в зоне влияния ГМК «Североникель».

ствием техногенного загрязнения происходит снижение относительного вклада корней в дыхание почв до 20–60% в лесах стадии дефолиации. В то же время в техногенном редколесье (0–20%) и на пустошах (0%) растительность практически отсутствует, и поэтому корневое дыхание здесь минимально. Таким образом, под действием загрязнения растительная составляющая биоценозов погибает в первую очередь, после чего CO₂ в почве продуцируется в основном за счет разложения микроорганизмами растительной мортмассы и органического вещества почв (Копчик и др., 2015).

В течение вегетационного сезона минимальный вклад корней в поток CO₂ из почв наблюдается в весенний период, когда почва еще не прогрелась, а у листопадных растений начали раскрываться почки (рис. 2б). Максимум корневого дыхания приурочен к летнему и осеннему периоду наблюдений. В течение суток минимальный вклад корней в дыхание почв наблюдается в утренние часы – в полтора-три раза меньше, чем днем и вечером (рис. 2в). Суточный минимум корневого дыхания в утренние часы совпадает со снижением общего потока CO₂ из почв в это время. Поэтому можно предположить, что снижение эмиссии CO₂ утром происходит именно за счет снижения активности корней. Последнее может быть обусловлено минимумом температуры почв в это время суток и большей чувствительностью корней к изменению температуры по сравнению с микроорганизмами (Boon et al., 1998), а также сокращением запасов сахаров в корнях после ночной паузы в фотосинтезе. Необходимо отметить, что сезонная и суточная динамика вклада корней в поток CO₂ из почв обнаружена только в фоновом лесу и лесу на стадии дефолиации, где растительный покров нарушен слабо. В то же время в техногенном редколесье и на пустоши с сильно нарушенной растительностью о динамике доли дыхания корней говорить не приходится.

Дыхание почвы сильно зависит от температуры среды обитания продуцентов CO₂: растений и микроорганизмов. Поэтому для корректной характеристики и сравнения различных объектов требуется привести измеренные значения эмиссии CO₂ к стандартным условиям. Для этого нами была выполнена ориентировочная оценка летних потоков CO₂ в диапазоне температур 5–25°C (рис. 3).

Величина удельного потока C-CO₂ с поверхности почвы фоновое елового леса была весьма значительной и составляла 417 г·м⁻²·лето⁻¹, что сопоставимо с зоной южной тайги (Пулы и потоки..., 2007). Дефолиация елового леса практически не повлияла на величину летнего потока (382 г·м⁻²·лето⁻¹); его минимальные значения были закономерно приурочены к техногенному редколесью (43 г·м⁻²·лето⁻¹) и пустоши (26 г·м⁻²·лето⁻¹).

Между тем при дефолиации происходит существенное снижение абсолютного (от 293 до 127 г·м⁻²·лето⁻¹) и относительного (от 70 до 33%) вклада корней в поток CO₂ из почв. Высокий же удельный уровень выделения CO₂ из почв лесов зоны дефолиации поддерживается за счет возрастания микробного дыхания (от 124 до 255 г·м⁻²·лето⁻¹). Высокая активность микроорганизмов в этой зоне может быть обусловлена поступлением дополнительного субстрата при отмирании растений (Сморкалов, Воробейчик, 2016), а также стрессовым воздействием поллютантов на микроорганизмы, которое вызывает усиление метаболической активности последних (Помазкина и др., 2008).

Выводы. В летний период средняя интенсивность выделения C-CO₂ почвой *in situ* в фоновом еловом лесу Кольского полуострова составляет 230–270 мг·м⁻²·ч⁻¹ или 420 г·м⁻²·лето⁻¹ при преобладании корневого дыхания (60–70%). Деградация растительности и почв еловых лесов под воздействием длительного атмосферного загрязнения в зоне влияния ГМК «Североникель» сопровождается сокращением потока CO₂ из почв и изменением его структуры. В лесах на стадии дефолиации интенсивность дыхания почв уменьшается в полтора раза, а относительный вклад корней в него – до 20–60%. При дальнейшем разрушении фитоценозов дыхание почв снижается до 20–50 мг·м⁻²·ч⁻¹ в техногенном еловом редколесье и 5–20 мг·м⁻²·ч⁻¹ на техногенной пустоши и становится преимущественно микробным.

Литература

- Благодатская Е.В., Пампура Т.В., Богомолова И.Н., Копчик Г.Н., Лукина Н.В. Влияние выбросов медно-никелевого комбината на микробные сообщества почв лесных биогеоценозов Кольского полуострова // Известия РАН. Серия биол. 2008. № 2. С. 232-242.
- Евдокимов И.В., Ларионова А.А., Шмитт М., Лопес де Геренно В.О., Бан М. Экспериментальная оценка вклада дыхания корней растений в эмиссию углекислого газа из почвы // Почвоведение. 2010. № 12. С. 1479–1488.
- Евдокимова Г.А. Эколого–микробиологические основы охраны почв Крайнего Севера // Апатиты: Издательство КНЦ РАН. 1995. 272 с.
- Евдокимова Г.А., Калабин Г.В., Мозгова Н.П. Содержание и токсичность тяжелых металлов в почвах зоны воздействия воздушных выбросов комбината «Североникель» // Почвоведение. 2011. № 2. С. 261–268.
- Кадулин М.С., Копчик Г.Н. Эмиссия CO₂ почвами в зоне влияния ГМК «Североникель» в Кольской Субарктике // Почвоведение. 2013. № 11. С. 1387–1396.
- Кадулин М. С., Смирнова И. Е., Копчик Г. Н. Эмиссия диоксида углерода почвами лесных экосистем заповедника «Пасвик» в Кольской Субарктике // Почвоведение. 2017. №. 9. С. 1098-1112.
- Копчик Г. Н., Кадулин М. С., Захарова А. И. Влияние техногенного загрязнения на эмиссию диоксида углерода почвами в Кольской Субарктике // Журнал общей биологии. 2015. Т. 76. №. 1. С. 48-62.
- Лесные экосистемы и атмосферное загрязнение / Под ред. Алексеева В.А. / Л.: Наука. 1990. 200 с.
- Мязин В.А., Евдокимова Г.А., Мозгова Н.П. Эмиссия углекислого газа как показатель состояния почвы в условиях антропогенной нагрузки / Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: Материалы V Всероссийской научной конференции с международным участием в 3 ч. / Апатиты: КНЦ РАН. 2014. Ч. 2. с. 10-14.
- Пулы и потоки углерода в наземных экосистемах России / Отв. ред. Г.А. Заварзин. М.: Наука, 2007. 315 с.
- Помазкина Л.В., Котова Л.Г., Зорина С.Ю., Рыбакова А.В., Тихонов А.Ю. Влияние свойств пахотных почв и их загрязнения фторидами на эмиссию CO₂ // Почвоведение. 2008. № 2. С. 227–234.
- Сморкалов И.А., Воробейчик Е. Л. Механизм стабильности эмиссии CO₂ из лесной подстилки в условиях промышленного загрязнения // Лесоведение. 2016. №. 1. С. 34–43.
- Boone R.D., Nadelhoffer K.J., Canary J.D., Kaye J.P. Roots exert a strong influence on the temperature sensitivity of soil respiration // Nature. 1998. V. 396. P. 570–572.
- Kashulina G., de Caritat P., Reimann C. Snow and rain chemistry around the “Severonikel” industrial complex, NW Russia: Current status and retrospective analysis // Atmospheric Environment. V. 89. 2014. P. 672–682.
- Koptsik G., Lofts S., Karavanova E., Naumova N., Rutgers M. Heavy metals in forest soils: Speciation, mobility and risk assessment. Chapter 6 // Heavy metal contamination of soil: Problems and remedies / I. Ahmad, S. Hayat, J. Pitchel (Eds.). New Delhi: Oxford & IBN Publishing Co. Pvt. Ltd., 2005. P. 105-156.
- Kozlov M.V., Zvereva E.L., Zverev V.E. Impacts of point polluters on terrestrial biota. Comparative analysis of 18 contaminated areas // Springer Series. Environmental Pollution. 2009. V. 15. P. 107-132.
- Lloyd J., Taylor J.A. On the temperature dependence of soil respiration // Functional Ecology. 1994. V. 8. P. 315–323.

**ОСОБЕННОСТИ МОНИТОРИНГА ПОЧВ В УСЛОВИЯХ
ПОЛИКОМПОНЕНТНОГО, ЭКСТРЕМАЛЬНО ВЫСОКОГО И ДЛИТЕЛЬНОГО
ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВЫБРОСАМИ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРЕДПРИЯТИЯ**

Г.М. Кашулина

*Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н.А. Аврорина КНЦ РАН, Апатиты;
galina.kashulina@gmail.com*

Мониторинг состояния окружающей среды промышленно развитых регионов, является одной из важнейших современных экологических задач. Медно-никелевый комбинат “Североникель” (ныне площадка Мончегорск КГМК) на Кольском полуострове, является одним из крупнейших и длительно (более 70 лет) действующих источников выбросов SO₂ и тяжелых металлов (ТМ) на Севере Европы. Если в большинстве случаев для выявления негативного экологического последствия выбросов промышленного предприятия достаточно наблюдения за относительно небольшим числом приоритетных загрязнителей, то локальная зона воздействия выбросов комбината «Североникель» для целей мониторинга представляется довольно уникальным объектом. Это обусловлено несколькими обстоятельствами: большим набором разнообразного спектра действия выбрасываемых компонентов, большими объемами выбросов, длительностью воздействия, высокой чувствительностью северо-таежных экосистем и сложным рельефом.

Сложный состав выбросов. Основными компонентами выбросов является SO₂, а также Ni, Cu и Co. Данные о выбросах этих компонентов приводятся в официальных отчетах. О наличии других элементов (Ag, Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Pb, Sb, Sc, Tl, V, Zn и др.) в выбросах свидетельствуют их повышенные концентрации в основных компонентах окружающей среды, и в первую

очередь в атмосферных осадках [10]. Т.е., необходимо вести наблюдения за большим спектром элементов и при интерпретации результатов учитывать их возможные взаимодействия (например, продукты окисления SO₂ частично нейтрализуются основными компонентами – Ca, Mg, еще на стадии формирования атмосферных осадков), а также конкурентные отношения различных компонентов выбросов между собой и с основными компонентами почв за сорбционные места.

Интенсивность воздействия. Объемы выбросов SO₂ в период наивысшего объема выбросов (середина 80-х годов) составляли более 250 тыс. т. в год. Концентрации SO₂ в воздухе в локальной зоне в этот период превышали фоновые значения в десятки тысяч раз. Выбросы Ni и Cu в середине 80-х годов составляли более 5 тыс. т. в год. В связи с частичной реконструкцией предприятия выбросы и SO₂, и ТМ значительно снизились в последние годы. Однако концентрации Ni и Cu в снежном покрове локальной зоны сохранились на уровне 90-х годов: в тысячи и десятки тысяч раз превышающие фоновые значения.

Продолжительность воздействия. Еще одной особенностью локальной зоны воздействия является то, что такому экстремальному загрязнению почвы подвергаются более 70 лет. За время деятельности предприятия в атмосферу поступило около 20 млн. т. SO₂ и по 50 тыс. тонн Ni и Cu. При такой кумулятивной нагрузке и буферная, и сорбционная емкость почв может быть исчерпана. Кроме того, продолжительность воздействия сопоставима со скоростью некоторых почвообразовательных процессов. Например, за 10–30 лет подстилка подзолов может полностью обновить свой материал. Т.е., она может полностью разложиться, в случае, если растительность погибает, и на поверхность почвы перестанет поступать свежий растительный опад. Таким образом, сама почва может значительно изменяться со временем, и техногенный поток в настоящее время взаимодействует уже со значительно измененной почвой: потерявшей значительную или большую часть своего органического вещества и уже накопившая экстремально высокие количества ТМ.

Высокая чувствительность северотаежных экосистем определяется структурой фитоценоза. Очень высокой чувствительностью к загрязнению характеризуются мхи и лишайники, образующие в коренных экосистемах сплошной покров, составляющие значительную часть фитомассы и выполняющие важные функции в экосистеме: регулирование ее водного и питательного режима [8], ингибирование разложения растительного опада и формирование подстилки – основного местонахождения корней растений. Основные виды древесного яруса – ель и сосна также очень чувствительны к загрязнению. Более устойчивые виды – береза и ива присутствуют в северотаежных экосистемах только в качестве примеси. Повреждение растительности оборачивается целым спектром негативных факторов загрязнения косвенной природы. Гибель растений сопровождается сокращением или полным прекращением поступления свежего растительного опада. При его длительном, соизмеримом с величиной опадоподстилочного коэффициента отсутствии старое органическое вещество коренной экосистемы, не смотря на экстремально высокие концентрации ТМ в почвах, постепенно минерализуется. Что сопровождается снижением содержания органического вещества в почвах [5]. И, как крайняя степень, почва теряет все свое органическое вещество, включая полное разрушение подстилки, и возвращается к абиотическому состоянию. Снижение содержания органического вещества сказывается на таком важном показателе, как ЕКО и, следовательно, сорбционной емкости по отношению к ТМ. В случае полного разрушения подстилки, характеризующейся очень высокой способностью аккумулировать ТМ, на поверхности оказывается минеральный иллювиальный горизонт, сорбционная емкость которого значительно ниже.

Другим последствием косвенного воздействия загрязнения через разрушение растительности является нарушение водного режима почв и ландшафтов. Сначала вслед за гибелью мохового и лишайникового покрова, а затем и органогенного горизонта в экосистемах положительных элементов ландшафта водный режим сдвигается в сторону иссушения [8]. По мере усиления деградации экосистем на всем склоне холмов гидрологический режим нарушается уже для всей катены: снижается уровень грунтовых вод и полугидроморфное почвообразование у подножий склонов сдвигается в сторону автоморфного, а низинные болота локальных депрессий проходят стадию «осушения» [5].

Разрушение мохового покрова, а затем и подстилки, обладающей высокой влагоемкостью, в условиях рассеченного рельефа усиливает поверхностный сток и запускает физическую эрозию почв [8]. На склонах с наиболее нарушенными экосистемами образовалась сеть довольно глубоких русел временных водотоков.

Таким образом, именно за счет косвенного воздействия длительного загрязнения через разрушение растительности происходят наиболее значительные изменения морфологического сложения и свойств почв, достаточные для изменения классификационного их положения на уровне подтипа и даже типа [5].

Рельеф. Влияние рельефа местности сказывается на нескольких аспектах взаимодействия техногенного потока с почвами. Во-первых, на различных элементах ландшафта формируются разные типы почв: подзолы в автоморфных условиях вершин и склонов холмов и гор, подзолы глеевые – в полу-

гидроморфных условиях подножий склонов, и гидроморфные торфяные почвы – в локальных депрессиях [7]. Т.е., на расстоянии в несколько сотен или десятков метров техногенный поток взаимодействует с почвами разного типа. Во-вторых, экосистемы с повышенным увлажнением в понижениях ландшафта повреждены в значительно меньшей степени по сравнению с экосистемами положительных элементов ландшафта. Таким образом, техногенный поток взаимодействует не только с разными типами почв, но и в разной степени техногенной трансформации. При повреждении растительности и почв сложный рельеф предрасполагает к усилению латерального потока и миграции почвенного материала (эрозии) и загрязняющих веществ, т.е., перераспределению техногенной нагрузки в ландшафте.

Таким образом, вследствие сложного состава выбросов, его интенсивности и длительности, а также специфическим природным условиям (сложный рельеф, чувствительные экосистемы) под воздействием выбросов могут измениться практически все свойства почв, включая морфологическое сложение и содержание органического вещества. Что обуславливает необходимость при проведении мониторинга следить не только за уровнями концентраций загрязняющих элементов, но практически за всеми почвенными параметрами.

Этот подход был реализован при проведении комплексного почвенно-геоботанического мониторинга локальной зоны воздействия комбината «Североникель», начатого в 2001 г. и продолжающегося по отдельным параметрам до настоящего времени [1–6,9]. Мониторинговые наблюдения носили комплексный характер. Кроме почвенных исследований, велись наблюдения за количеством и химическим составом атмосферных осадков. Состояние растительности оценивали на основе геоботанических и морфометрических наблюдений, а также химического состава ассимилирующих органов основных видов дикорастущих растений.

Дизайн и информативность мониторинговых наблюдений. Всего было заложено 20 стационарных площадок, организованных в шести катенах (I, II, IА, III, IV, V), расположенных на расстоянии 1–17 км в разном направлении от источника выбросов. Катены и площадки выбирались таким образом, чтобы они значительно различались по состоянию растительности на них [3].

При закладке стационарных площадок было проведено базовое обследование. В центре каждой площадки был заложен почвенный разрез. В полевых условиях проведено морфологическое описание разреза и отобраны образцы основных генетических горизонтов. Для наблюдений за многолетней динамикой свойств почв отбирались смешанные образцы (СО) верхних 0–3 см верхнего генетического горизонта почв, непосредственно контактировавших с техногенным потоком.

На большинстве площадок отбиралось несколько видов смешанных образцов с учетом степени деградации отдельных участков в пределах экосистемы и наличия куртин пионерных мхов. СО «Оег» представлял собой участки экосистем, где напочвенный покров отсутствовал, и на поверхности находились остатки эродированного гор. Оег; СО «BFer» представлял участки, где в результате эрозии на поверхности оказался иллювиальный горизонт; СО «Куст» отбирались под выжившими кустарничками; СО «Травы» - под болотной травянистой растительностью в локальных депрессиях и СО «Мхи» представлял небольшие участки с редкими очень угнетенными пионерными видами мхов.

Для наблюдений за состоянием экосистем были заложены по одной большой (5×5 м) и 2–4 (50×50 см) маленьких площадок для геоботанического обследования. На каждой площадке было проведено геоботаническое описание, включающее видовой состав, обилие каждого вида, проективное покрытие, высоту, фенологическую фазу и жизненное состояние, а также составлены карто-схемы напочвенного покрова и древесного яруса в масштабе 1:50.

Смешанные образцы ассимилирующих органов (листьев/хвои) растений отбирались у 10 видов растений: березы (*Betula pubescens*); ивы (*Salix sp.*), сосны (*Pinus friesiana*), ели (*Picea obovata*), черники (*Vaccinium myrtillus*), брусники (*Vaccinium vitis-idaea*); вороники (*Empetrum hermaphroditum*); багульника (*Ledum palustre*), пушицы (*Eriophorum sp.*) и осоки (*Carex sp.*).

Для характеристики текущей техногенной нагрузки на экосистемы в нижней части катены на открытом месте были оборудованы площадки для сбора летних атмосферных осадков. Суммарные пробы дождевой воды отбирались три-четыре раза за сезон. С 2005 по 2011 гг. на каждой площадке мониторинга в конце марта проводился отбор проб снежного покрова.

Наблюдения за многолетней динамикой проводились на 12 площадках ежегодно в конце августа. В наблюдениях за многолетней динамикой проводился отбор СО почв, листья/хвоя растений и делалось геоботаническое описание всех площадок.

В образцах почв, отобранных из основных горизонтов всех индивидуальных разрезов, определяли гранулометрический состав по Качинскому, валовой состав (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , P_2O_5 , MnO , K_2O , Na_2O), аморфные соединения Si, Al и Fe, физико-химические свойства (рН солевой и водной вытяжек, гидролитическую кислотность, обменные Ca и Mg, ЕКО, степень насыщенности ППК основаниями), содержание и состав органического вещества по Тюрину в модификации Понома-

ревой и Плотниковой, валовые и подвижные (1 М буферного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 4,8) содержания Ni, Cd, Cu, Co, Mn, Pb и Zn, а также доступные для растений формы кальция, магния, калия и фосфора в лактатной вытяжке. Для каждого почвенного образца было определено около 70 параметров. Т.е. каждый разрез характеризовался от 200 до 500 параметрами, в зависимости от количества опробованных горизонтов.

В наблюдениях за многолетней динамикой в каждом смешанном образце верхнего 0–3 см слоя определяли физико-химические свойства, кислото растворимые формы Ni, Cu, Co, Mn и Zn; доступные для растений (А–L вытяжка) К и Р, а также потерю при прокаливании. Т.е. каждый смешанный образец почв характеризовался 15 параметрами.

В суммарных пробах летних атмосферных осадков и талой снеговой воде определяли основные катионы и анионы, а также Ni, Cd, Cu, Co, Mn, Pb и Zn в растворенной и твердой (осадок на фильтре) формах. В листьях/хвое 10 видов растений определялись зольные элементы, а также Ni, Cd, Cu, Co, Mn, Pb и Zn. Геоботаническое описание площадок также проводилось ежегодно. В наблюдениях за растениями, со временем начали проводиться замеры годовых приростов основных видов растений. Всего в наблюдениях за многолетней динамикой для каждой площадки ежегодно определялось до 400 параметров. Многолетний ряд наблюдений значительно повышает информативность таких исследований.

На основе данных этого проекта был подготовлен ряд публикаций, в которых представлен анализ текущего состояния морфологического сложения, содержания и состава органического вещества [5], кислотного статуса почв [4], профильного распределения валовых концентраций Ni, Cu, Co, Cd, Pb, Zn и Mn в почвах и взаимосвязи между уровнями концентраций тяжелых металлов в почвах и состоянием экосистем [1], степени и факторов варьирования концентраций тяжелых металлов в многолетней динамике [2,3], а также современного химического состава атмосферных осадков [9] и растений [6].

Литература

1. Кашулина Г.М. Экстремальное загрязнение почв выбросами медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове // Почвоведение, 2017. № 7. С. 860-873.
2. Кашулина Г.М. Мониторинг загрязнения почв тяжелыми металлами в окрестностях медно-никелевого предприятия, Кольский полуостров // Почвоведение, 2018. № 4. В печати.
3. Кашулина Г.М. Многолетняя динамика уровней концентраций тяжелых металлов в почвах локальной зоны воздействия медно-никелевого предприятия // Данное издание.
4. Кашулина Г.М., Кубрак А.Н., Коробейникова Н.М. Кислотность почв в окрестностях медно-никелевого комбината «Североникель», Кольский полуостров // Почвоведение, 2015. № 4. С. 486-500.
5. Кашулина Г.М., Переверзев В.Н., Литвинова Т.И. Трансформация органического вещества почв в условиях экстремального загрязнения выбросами комбината «Североникель» // Почвоведение, 2010. №10. С. 1265-1275.
6. Кашулина Г.М., Салтан Н.В. Химический состав растений в экстремальных условиях локальной зоны комбината «Североникель». Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2008. 239 с.
7. Переверзев В.Н. Лесные почвы Кольского полуострова. М.: Наука, 2004. 232 с.
8. Kashulina G., Reimann C., Finne T.E., Halleraker J.H., Ayras M., Chekushin V.A. The state of the ecosystems in the Central Barents Region: scale, factors and mechanism of disturbance // The Science of the Total Environment, 1997. No 206. P.203-225.
9. Kashulina G., de Caritat P., Reimann C. Snow and rain chemistry around the «Severonikel» industrial complex, NW Russia: Current status and retrospective analysis // Atmospheric Environment, 2014. Vol. 89. P. 672–682.
10. Reimann C., Kashulina G., Caritat P. de, and Niskavaara H. Multi-element, multi-medium regional geochemistry in the European Arctic: element concentration, variation and correlation // Applied Geochemistry. 2001. Vol. 16. P. 759-780.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ БУФЕРНОСТИ ПОЧВ К ОСНОВАНИЯМ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

А.С. Костин, П.П. Кречетов

Географический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва; alexanderk640@gmail.com

Под буферностью почв к основаниям понимается их способность поддерживать величину pH в растворе при поступлении оснований [4,7].

В результате сгорания угля на тепловых электростанциях (ТЭС) в большом количестве образуются зола-уноса, содержащая оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, которые при взаимодействии с водой гидролизуются и переходят в гидроксиды. Таким образом, поступление техногенных оснований в составе природных вод в окружающую среду может приводить к трансформации кислотно-основных свойств почв в сторону подщелачивания.

Целью работы являлась экспериментальная оценка буферной способности почв по отношению к основаниям.

Объекты и методы. Для исследования были взяты образцы почв зонального ряда экосистем южно-таежных, лугово-степных Восточно-Европейской равнины и подтаежно-сухостепных Южной Сибири: дерново-лесные, дерново-подзолистые и агродерново-подзолистые, дерново-подзолисто-глеевые, черноземы глинисто-иллювиальные и агрочерноземы глинисто-иллювиальные, и торфяные зутрофные почвы. Для анализа использовались образцы генетических горизонтов почв.

Экспериментальное определение буферной емкости почв по отношению к основаниям проводилось методом непрерывного потенциометрического титрования водных суспензий 0,02 М раствором NaOH по Аррениусу при соотношении почва – дистиллированная вода 1 : 2,5 в стеклянных стаканах с использованием магнитной мешалки [3,4]. Определение общей буферности (буферной емкости) к основаниям проводили титрованием водных суспензий от pH начальной точки титрования (НТТ) до pH 10 (предельно возможная величина, регистрируемая в природных почвах засоленного ряда - солонцы, содовые солончаки) [1]. Кроме того, отмечалось количество титранта, необходимое для повышения равновесного значения pH почвенной суспензии на 1 ед. pH от исходного значения. Данная величина буферности характеризовала экологически допустимое изменение кислотно-основных свойств почв.

Величина буферной емкости к основанию выражалась в ммоль (-)/100 г почвы [4].

Результаты и обсуждение. Механизмы взаимодействия органической и минеральной части почв с водными растворами оснований различны. В литературе обсуждается, что при взаимодействии органогенных горизонтов почв с растворами оснований происходит депротонирование функциональных групп органических кислот, а также нейтрализация соединений Fe и Al [2].

Проведенные исследования показали, что дерново-лесные супесчаные почвы с низким содержанием органического вещества характеризуются наименьшей буферной емкостью, по сравнению с другими почвами. Так, в гумусовом гор. АУ эта величина составляет 3,3 ммоль (-)/100 г почвы, а в минеральных горизонтах (гор. Vf и гор. BC) снижается до 2,6 и 1,1 ммоль (-)/100 г почвы соответственно.

Величина буферной емкости к основаниям дерново-подзолистых суглинистых почв варьирует от 10,9 ммоль (-)/100 г почвы в гумусовом гор. АУ, уменьшается в элювиальном гор. EL до 4,6 ммоль (-)/100 г почвы и возрастает в нижних горизонтах, и в ВТ достигает 15,5 ммоль (-)/100 г почвы. Это происходит за счет увеличения содержания илливной фракции и минеральных соединений Fe и Al, имеющих высокую буферность [4,6]. Агродерново-подзолистые почвы характеризуются более низкой буферной емкостью к основаниям, по сравнению с некультурными почвами, поскольку в результате замены лесных фитоценозов на травянистые, внесения удобрений и известкования, снижается обменная кислотность почв [6]. Величина буферной емкости почв пахотных почв изменяется от 7,9 ммоль (-)/100 г почвы в агрогумусовом гор. P, уменьшается в гор. BEL до 5,7 ммоль (-)/100 г почвы и слабо возрастает в иллювиальном гор. ВТ до 6,7 ммоль (-)/100 г, что может быть объяснено аккумуляцией в нем илливных частиц. Дерново-подзолисто-глеевые почвы отличаются еще более низкой величиной буферной емкости к основаниям, которая составляет от 2,7 ммоль (-)/100 г почвы в гумусовом гор. АУ, до 2,6 ммоль (-)/100 г почвы в элювиальном гор. EL. Увеличение буферности в оглеенном гор. CG до 7,4 ммоль (-)/100 г почвы может быть вызвано сменой окислительной обстановки на восстановительную вследствие увеличения гидроморфизма. Это приводит к росту кислотности за счет большей подвижности железа в форме Fe^{2+} [4].

Черноземы лесостепи с высоким содержанием гумуса характеризуются высокой буферностью к основаниям вследствие наличия большого количества карбоксильных групп в составе органического вещества. Величина буферной емкости почв изменяется от 12,8 ммоль (-)/100 г почвы в гумусовом гор. АУ и убывает книзу до 6,2 ммоль (-)/100 г почвы в иллювиальном гор. ВІ. Буферная емкость черноземов глееватых полугидроморфного типа, выше чем у неоглеенных разностей: составляет от 13,5 ммоль (-)/100 г почвы в гумусовом гор. АУ и убывает до 7,6 ммоль (-)/100 г почвы. Агрочерноземы лесостепи отличаются более низкой буферной емкостью, по сравнению с нераспахиваемыми почвами, которая варьирует от 7,7 ммоль (-)/100 г почвы в гумусовом гор. АУ до 5,6 ммоль (-)/100 г почвы в иллювиальном гор. ВІ.

Торфяные зутрофные почвы южной тайги отличаются максимальной буферной емкостью к основаниям среди исследованных почв, вследствие высокого содержания органического вещества и обменной кислотности, а также значительного количества фенольных ОН-групп в составе органического вещества [4–6]. Величина общей буферности почв изменяется от 15,9 ммоль (-)/100 г почвы в торфяном очесе (гор. О), увеличиваясь книзу до 16,5 ммоль (-)/100 г почвы в зутрофно-торфяном гор. ТЕ и 25,5 ммоль (-)/100 г почвы в гор. ТТ.

Заключение. Таким образом, наибольшей буферной емкостью к основаниям характеризуются гумусовые и органогенные горизонты исследованных почв, способные нейтрализовать значительную нагрузку поступающих оснований. Меньшей устойчивостью к подщелачиванию отличаются минеральные (В, С) и в большей степени – элювиальные горизонты (EL, BEL) почв. Буферность к основа-

ниям всех исследованных почв минимальна вблизи рН НТТ, а в щелочной области рН вследствие реакций депротонирования гидроксильных групп, она возрастает.

По величине общей буферности емкости почв к основаниям все исследованные почвы можно расположить в следующий ряд: дерново-лесные супесчаные почвы в подтаежно-сухостепной зоне и дерново-подзолисто-глеевые полугидроморфные почвы южно-таежных экосистем < агрочерноземы глинисто-иллювиальные лугово-степных экосистем и агродерново-подзолистые почвы южной тайги < дерново-подзолистые суглинистые почвы южно-таежных экосистем < черноземы глинисто-иллювиальные и полугидроморфные черноземы глееватые лесостепи < торфяные эутрофные почвы с высоким содержанием сильнокислотных компонентов южно-таежных экосистем.

Величина буферной емкости, характеризующая экологически допустимое изменение кислотно-основных свойств почв, в среднем не превышает 15% от общей буферности почв к основаниям.

Литература

1. Воробьева Л.А. Щелочность почв: показатели, структура, природа// Почвоведение, 1993. № 5. – С. 21-28.
2. Иванова С.Е., Ладонин Д.В., Соколова Т.А. - Экспериментальное изучение некоторых кислотно-основных буферных реакций в палево-подзолистой почве// Почвоведение. - 2002. - № 1. - С. 68-77.
3. Надточий П.П. Определение кислотно-основной буферности почв// Почвоведение. - 1993. - № 4. - С. 34-39.
4. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. Изд. 2-е, испр. и доп. - Тула: Гриф и К, 2012. - 124 с.
5. Шамрикова Е.В., Соколова Т.А., Забоева И.В. Формы кислотности и буферность к основанию минеральных горизонтов подзолистых и болотно-подзолистых почв Республики Коми// Почвоведение. - 2003. - № 9. - С. 958-967.
6. Шамрикова Е.В., Соколова Т.А., Забоева И.В. Кислотно-основная буферность подзолистых и болотно-подзолистых почв северо-востока Европейской части России. - Екатеринбург: УрО РАН, 2005. - 136 с.
7. James B.S., Riha S.J. pH buffering in forest soil organic horizons: relevance to acid precipitation // J. Environ. Qual., 1986. Vol. 15. - P.124-164

ИЗМЕНЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЧВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЗАВОДА ПО ПРОИЗВОДСТВУ АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ г. НОВОМОСКОВСК, ТУЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ)

И.Ю. Кудреватых

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино;
averkieva25@rambler.ru*

Атмосферное загрязнение азотом (N) является признанной и распространенной экологической проблемой современности. Подсчитано, что в настоящее время его атмосферные выпадения в мире составляют 1–100 кг N·га⁻¹·год⁻¹, которые оказывают ряд различных воздействий на природные экосистемы (Sutton et al., 2011). Выпадения этого поллютанта определяют опосредованные эффекты, которые проявляются в изменении геохимических свойств почв, ведущих к ее эвтрофикации или подкислению, что в свою очередь вызывает повышение восприимчивости (вторичный стресс) почвенных микроорганизмов и растительных сообществ (Bobbink et al., 2010).

Город Новомосковск был основан в 1930 г. во время строительства одного из крупнейших в стране химических комбинатов, функционирующего по настоящее время. Это предприятие ОАО НАК «Азот», которое имеет второе место в России по объемам выпуска азотных удобрений и аммиака. По результатам Экологического отчета Тульской области в 2014 году показано, что выбросы комбината составили для нитрат-аниона 1803.7 тыс. т·г⁻¹, нитрит-аниона 14.1 тыс. т·г⁻¹ и аммония 150 т·г⁻¹ (Доклад..., 2015). В этой связи цель данного исследования состояла в том, чтобы изучить воздействие долгосрочного промышленного загрязнения, характеризующегося повышенными концентрациями соединений минерального азота, на биолого-геохимические свойства почв.

Материалы и методы. *Локализация.* Промышленный комплекс предприятия ОАО НАК «Азот», г. Новомосковск, Тульская обл. сосредоточен в северной части города. Отбор почвы (чернозем выщелоченный, в трех повторностях) и геоботаническое описание растительности проводили на территории данной промышленной зоны (10, 15, 20 м, всего 9) и на расстоянии 5 и 20 км (всего 5) от нее в фоновых лугах Новомосковского района. Климат региона исследования умеренно-континентальный, относительно мягкий и умеренно влажный. Основное направление ветра – западное, южное и юго-западное (в этой связи район исследований фоновых лугов выбран на севере и северо-востоке от промышленной зоны). Среднегодовая температура +5°C, годовое количество осадков 500–700 мм.

Методы. Отбор проб почвы для геохимических и микробиологических анализов проводили на тех площадках, что и геоботанические описания. Почву в период после вегетации (сентябрь – октябрь)

отбирали из верхнего гумусового горизонта (0–20 см), который характеризуется максимальной насыщенностью корневыми системами растений и микробными сообществами. В полученных образцах почв определяли содержание аммония ($N-NH_4$) и нитратов ($N-NO_3$) с использованием фенолят-гипохлоритной реакции; содержание общего углерода ($C_{общ}$) и азота ($N_{общ}$) – методом сухого сжигания в токе кислорода на элементном анализаторе Elementar Vario EL III.; содержание P, Al, Ca, – рентген-флуоресцентным методом на приборе «Спектроскан Макс GV»; pH и гранулометрический состав по методу ЦИНАО (ГОСТ 26483-85 и 24104-80 соответственно). Измерения были выполнены в ЦКП ИФХиБПП РАН. Для характеристики геохимических условий изученных почв были рассчитаны следующие соотношения: $C_{общ}/N_{общ}$ – отражает скорость иммобилизации органического вещества в почве и $N_{общ}/P$ – показывает обеспеченность почвы фосфором для питания и роста растений.

Для оценки функционирования микробиологических сообществ в изученных почвах определяли следующие параметры: углерод микробной биомассы ($C_{мик}$) – наиболее динамичная часть почвенного углеродного пула, которая является очень чувствительной к различным воздействиям и нарушениям; скорость микробного (базального) дыхания (БД) – показатель биологической активности, высокие значения которого указывают на доступность углеродного питания для почвенных микроорганизмов; удельное дыхание микробной биомассы (или «микробный метаболический коэффициент», qCO_2) отражающее «устойчивость» (буферность) микробного почвенного сообщества к внешним воздействиям; соотношение $C_{мик}/C_{орг}$ – это показатель качества органического вещества почвы. Содержание $C_{мик}$ почвы измеряли методом субстрат-индуцированного дыхания, основанного на внесении в почву дополнительного источника углерода и энергии (глюкоза) и регистрации дыхательного отклика микроорганизмов. Этот отклик прямо пропорционален содержанию микробной биомассы почвы. Скорость микробного дыхания (БД) определяли продуцированием CO_2 нативной (необогащенной) почвой в контролируемых условиях (22 С, 60% ПВ). Величина qCO_2 представляет собой отношение БД/ $C_{мик}$.

Химические и микробиологические измерения выполнены в трех повторностях, расчеты – на вес сухой почвы (105°C, 8 ч) и выражены как среднее (mean) ± стандартное отклонение (sd). Для всех изученных параметров рассчитывали коэффициент вариации ($CV = (mean/sd) \times 100\%$). Статистическая оценка взаимосвязи между почвенными геохимическими (NH_4^+ , NO_3^- , $N_{общ}$, $C_{общ}$, P, Al, Ca) и микробиологическими ($C_{мик}$, БД, qCO_2 , $N_{мик}$ и $C_{мик}/C_{орг}$) параметрами, а также геоботаническими характеристиками изученных локализаций промышленной зоны и фоновых лугов проведена с помощью коэффициента Спирмана.

Результаты. Физико-химические свойства почв. Изученный чернозем (0–20 см) как промышленной зоны, так и фоновых лугов характеризуется суглинистым гранулометрическим составом (от легкого до среднего) и кислым значение pH (5,8–6,4). Содержание $C_{общ}$ и $N_{общ}$ в изученных почвах промышленного района и фоновых лугов не показало значимых различий и составило в среднем 3,7% и 0,34 % соответственно. Соотношение $C_{общ}/N_{общ}$ в почвах около завода было в интервале от 11 до 13, а в фоновых лугах составило 11–12 (CV равно 4 и 2% соответственно), что свидетельствует об отсутствии процессов долгосрочной иммобилизации азота в изученных почвах. Однако $N_{мин}$ почвы промышленного района был в среднем в 3,2 раза выше фонового значения. Это объясняется тем, что содержание $N-NO_3^-$ в почве промышленного района в среднем было в четыре раза выше, чем в черноземах фонового луга (41,8 и 10,6 мг N $кг^{-1}$ соответственно). Содержание же $N-NH_4^+$ в изученных почвах не показало таких сильных вариаций и составило в среднем 3,4 и 4,5 мг N $кг^{-1}$ в промышленной зоне и фоне соответственно.

Содержание фосфора в почве промышленного района было в среднем в 1,2 раза выше (694 мг· $кг^{-1}$ P- P_2O_5), чем таковое в фоновых лугах (391 мг· $кг^{-1}$ P- P_2O_5). Соотношение $N_{общ}/P$ в почвах около завода составило 8–9, что в среднем было в полтора раза ниже, чем таковое в фоновых экосистемах (5–21). Содержание кальция в изученных черноземах показало более значительные различия (разница в два раза) и составило 0,94–2,1 и 0,63–1,1 Ca–CaO % для промышленного района и фона соответственно. Содержание алюминия в почве промышленной зоны составило в среднем 2,9%, что было в 2,5 раза выше по сравнению с его фоновыми значениями (1,2%).

Результаты корреляционного анализа показали, что пул минерального азота ($N-NH_4^+ + N-NO_3^-$) в основном определяется $N-NO_3^-$ ($r = 0,98$). Обнаружена значимая положительная взаимосвязь между содержанием в почве $N-NO_3^-$ и Ca ($r = 0,78$, $p < 0,05$), а так же Al ($r = 0,75$, $p < 0,05$). Содержание $N_{мин}$ в изученных почвах так же значимо положительно коррелировало с содержанием в ней Ca и Al ($r = 0,70$ и $0,81$, $p < 0,05$ соответственно).

Микробиологические свойства почв. Содержание $C_{мик}$ в изученных черноземах промышленной зоны варьировало от 491 до 1177 мкг C· $г^{-1}$ ($CV = 25\%$) и в среднем составило 928 мкг C· $г^{-1}$. Показано, что в почве фоновых лугов варьирование этого показателя было значительно меньше ($CV = 16\%$), а его среднее значение было в 1.5 раза ниже (725 мкг C· $г^{-1}$), чем в почвах промышленной зоны. В почве

промышленной зоны величины БД были 0,56–3,22 мкг $\text{CO}_2\text{-C}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ и в среднем составили 1,37 мкг $\text{CO}_2\text{-C}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$. Однако в почве фоновых лугов этот показатель был в полтора раза ниже и составил 0,4–1,25 мкг $\text{CO}_2\text{-C}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$. В нашем исследовании показано, что показатель $q\text{CO}_2$ в почве промышленной зоны варьировал в пределах от 0,74 до 3,87% и в среднем составил 1,53%. Для фоновых почв этот показатель был ниже и составил 0,74–1,84%. Доля $\text{C}_{\text{мик}}$ в пуле органического углерода почв промышленной зоны в среднем составила 2,4%, что было в 1,5 раза выше, чем таковая фоновых почв (1,9%).

Взаимосвязи между химическими и микробиологическими свойствами почв изученных черноземов нами не выявлено. Однако обнаружена значимая положительная корреляция между содержанием в почве Са и соотношением $\text{C}_{\text{мик}}/\text{C}_{\text{орг}}$ ($r = 0,92, p < 0,05$).

Обсуждение результатов. Содержание N-NO_3^- в почвах промышленного района около предприятия ОАО НАК «Азот» г. Новомосковск составили 11,3–102,9 мг $\text{N}\cdot\text{кг}^{-1}$, что в четыре раза превышало фоновые значения (8,9–10,5 мг $\text{N}\cdot\text{кг}^{-1}$). Выявлено, что в пуле $\text{N}_{\text{мин}}$ изученных почв N-NO_3^- составлял более 60%, однако традиционно считается, что аммоний является преобладающим в минеральном пуле черноземов (более 70%) (Никитишен и др., 1994). Высокое содержание $\text{N}_{\text{мин}}$ и N-NO_3^- в изученных почвах, несомненно, является результатом выбросов от промышленного предприятия. Такую закономерность отмечали и другие авторы. Так было показано, что поступление $\text{N}_{\text{мин}}$ (как в виде N-NO_3^- , так и в N-NH_4^+) из атмосферы в естественные экосистемы за счет антропогенной эмиссии вызывает рост первичной биологической продукции фитоценозов (Bobbink et al., 2010), что в свою очередь определяет изменение процесса минерализации органического вещества почвы (Care et al., 2012), увеличивая содержание в ней N-NH_4^+ . Растения поглощают доступный N-NH_4^+ из почвы до своего физиологического максимума и в дальнейшем свободный аммоний в результате процессов нитрификации переходит в N-NO_3^- (Eickhout et al., 2006).

Показано, что содержание Р в почвах промышленной зоны в среднем было в 1,2 раза выше, чем таковое для фона. В то же время соотношение $\text{N}_{\text{общ}}/\text{P}$ в почвах около завода было в два раза ниже, чем в фоновых лугах. Другие авторы отмечают, что в результате роста биологической продуктивности биоценозов при азотном загрязнении в луговых экосистемах происходит интенсивное поглощение фосфора из почвы, что приводит к его дефициту (Rao et al., 2009; Sutton et al., 2011). На наш взгляд, снижение соотношения $\text{N}_{\text{общ}}/\text{P}$ в районе завода объясняется сильным поглощением фосфора растительностью, обусловленное высоким содержанием в почве нитратов.

Содержание Са и Al в черноземах промышленной зоны было соответственно в два и два с половиной раза выше, чем в фоновых почвах. Для изученных почв нами выявлена прямая положительная корреляционная взаимосвязь между содержанием этих элементов и почвенными N-NO_3^- и $\text{N}_{\text{мин}}$. Подобные закономерности были выявлены и другими авторами. Так было показано, что воздействие подкисления почвы за счет увеличения в ней нитратов определяет выветривание почвенных силикатных минералов, что приводит к выщелачиванию основных катионов и высвобождению из них Al (Pierson-Wickmann et al., 2009). Так же показано, что изменение в почве pH и содержания кальция влияет на микробиологические и фаунистических сообщества, проявляющееся в увеличении микробиологической активности. С этими данными согласуется выявленная нами значимая положительная корреляция между содержанием в почве Са и соотношением $\text{C}_{\text{мик}}/\text{C}_{\text{орг}}$ ($r = 0,92, p < 0,05$).

В нашем исследовании для почв промышленной зоны было обнаружено увеличение микробной биомассы, базального дыхания, отношения $\text{C}_{\text{мик}}/\text{C}_{\text{орг}}$ и $q\text{CO}_2$. Однако другие авторы отмечали снижение $\text{C}_{\text{мик}}$ при дополнительном поступлении азота, что объяснялось угнетением их роста за счет более быстрого формирования, в таких условиях, труднодоступных органических соединений. Для других микробиологических показателей (БД, отношения $\text{C}_{\text{мик}}/\text{C}_{\text{орг}}$ и $q\text{CO}_2$) показаны аналогичные закономерности снижения их значений в фоновых почвах, которое указывает на повышение относительно окружающей территории уровня стресса микробного сообщества в промышленной зоне (Peiulyt, Dirginiut-Volodkien, 2009). При этом другие исследователи не обнаружили значимой корреляции между содержанием $\text{N}_{\text{мин}}$ в почве и показателями $\text{C}_{\text{мик}}$, БД, $\text{C}_{\text{мик}}/\text{C}_{\text{орг}}$ и $q\text{CO}_2$.

Таким образом, в результате проведенного исследования выявлено, что долгосрочное промышленное загрязнение, характеризующееся повышенной концентрацией соединений минерального азота, определяет уменьшение в почве соотношения $\text{N}_{\text{общ}}/\text{P}$, но повышение в ней содержания $\text{N}_{\text{мин}}$, N-NO_3^- , Са и Al и показателей функционирования микробного сообщества ($\text{C}_{\text{мик}}$, БД, $\text{C}_{\text{мик}}/\text{C}_{\text{орг}}$ и $q\text{CO}_2$).

Литература

1. Доклад об экологической ситуации в Тульской области за 2014 и 2015 гг. // Министерство природных ресурсов и экологии Тульской области. 114 с. – Электронный ресурс. URL: http://www.greenpatrol.ru/sites/default/files/doklad_ob_ekologicheskoy_situacii_v_tulskoy_oblasti_2014.pdf (дата обращения 12 марта 2018).
2. Никитишен В.И., Демидова Л.К., Заборин А.В. Баланс азота в агроценозах и эффективность длительного внесения удобрений // *Агрохимия*. 1994. № 12. С. 73–82.

3. Bobbink R., Hicks K., Galloway J., Spranger T., Alkemade R., Ashmore M., Bustamante M., Cinderby S., Davidson E., Dentener F., Emmett B., Erismann J.W., Fenn M., Gilliam F., Nordin A., Pardo L., De Vries W. Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity // *Ecol. Appl.* 2010. Vol. 20 (1). P. 30–59.
4. Cape J.N., Tang Y.S., González-Benítez J., Mitosinková M., Makkonen U., Jocher M., Stolk A. Organic nitrogen in precipitation across Europe // *Biogeosciences*. 2012. Vol. 9. P. 4401–4409.
5. Eickhout B., Bouwman A.F., Van Zeijl H. 2006. The role of nitrogen in world food production and environmental sustainability // *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 2006. Vol. 116. P. 4–14.
6. Pierson-Wickmann A. C., Aquilina L., Martin C., Ruiz L., Mole'nat J. 2009. High chemical weathering rates in first-order granitic catchments induced by agricultural stress // *Chemical Geology*. 2009. Vol. 265. P. 369–380.
7. Peilyut D., Dirginiut - Volodkien V. 2009. Effect of longterm industrial pollution on soil microorganisms in deciduous forests situated along a pollution gradient next to a fertilizer factory // *Ekologija*. 2009. Vol. 55 (1). P. 67–77.
8. Rao L.E., Parker D.R., Bytnerowicz A., Allen E.B. Nitrogen mineralization across an atmospheric nitrogen deposition gradient in Southern California deserts // *Journal of Arid Environments*. 2009. Vol. 73. P. 920–950.
9. Sutton M.A., Howard C., Erismann J.W., Billen G., Bleeker A., Grenfelt P., van Grinsven H., Grizzetti B. *The European Nitrogen Assessment*. Cambridge: Camb. Univ. Press., 2011. 612 p.

ВЛИЯНИЕ СВЕЖЕГО НЕФТЯНОГО, СОЛЕВОГО И КОМБИНИРОВАННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ТУНДРОВОЙ ПОЧВЫ¹

М.Н. Маслов, О.А. Маслова

Московский государственный университет, г. Москва; maslov.m.n@yandex.ru

Загрязнение почв является основной экологической проблемой в регионах развития нефтегазовой отрасли [Пиковский и др., 2003; Геннадиев, Пиковский, 2007; Тарабукина и др., 2017]. В местах нефтедобычи основных источников загрязнения окружающей среды три: нефть, соленые пластовые воды и буровые шламы, хранящиеся в амбарах. Наибольший масштаб загрязнения связан с первыми двумя источниками.

Интенсивность деградации углеводов нефти находится в прямой зависимости от биологической активности почвы, общей численности почвенной микробиоты и ее физиологической активности [Коронелли, 1996]. В связи с высокой чувствительностью к нарушению функционирования почвенной экосистемы, респираторная активность микробной биомассы является одним из информативных параметров, которые могут быть использованы для оценки состояния почвы [Zak et al., 1994]. Наиболее комплексным и объективным показателем, позволяющим оперативно оценить функциональную активность почвенных микробоценозов, является определение дыхательной активности почв [Вершинин и др., 2014]. При этом вопрос о влиянии солевого, нефтяного и смешанного нефте-солевого загрязнения на биологическую активность почв остается открытым.

Образцы поверхностного горизонта (0–20 см) торфяно-глеезема перегнойно-торфяного отбирали в Большеземельской тундре в районе нефтедобычи. Выбран участок со свежим (не более 10 суток) загрязнением в результате раздельной утечки нефти и минерализованных вод. Ореолы рассеяния утечек частично перекрываются, что создает участок со смешанным нефте-солевым загрязнением. Образцы почвы доставляли в лабораторию, где определяли содержание углеводов нефти (УВ) и степень засоления (по электропроводности в пересчете на хлорид натрия). Для дальнейшего определения динамики дыхательной активности выбирали образцы со средними и максимальными показателями засоления и загрязнения УВ. Варианты опыта: контроль (фоновая почва), засоленная почва (~0,5 и ~1% от массы образца в пересчете на хлорид натрия), почва загрязненная УВ нефти (~5 и ~15% от массы образца), а также варианты, загрязненные нефтью и солевым раствором в соответствующих сочетаниях (всего 9 вариантов опыта по три повторности в каждом). Образцы загрязненных и фоновой почв помещали в стеклянные сосуды объемом 250 мл, герметично закрывали резиновыми пробками и помещали в климатическую камеру SANYO MIR-153, в котором моделировался температурный режим аналогичной почвы (на глубине 10 см) в период с июня по август 2017 г. (по данным научного коллектива). Концентрацию выделяющегося C-CO₂ определяли на хроматографе Agilent 6890N (Hewlett-Packard, США), снабженного пламенно-ионизационным детектором и метанатором (колонка Supelco 10182004 с внутренним диаметром 3,175 мм и длиной 1828,8 мм, адсорбент – 80/100 Porapak Q, температура термостата колонки – 60°C, поток газа-носителя (гелия) 20 мл/мин, температура детектора 300°C, температура заднего порта 375°C, поток водорода 30 мл/мин, поток воздуха 400 мл/мин, объем вводимой газовой пробы 1 мл).

Статистическую обработку результатов проводили с использованием программ MS Excel 2007 и Statistica 10.

¹ Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект № МК-1996.2017.5).

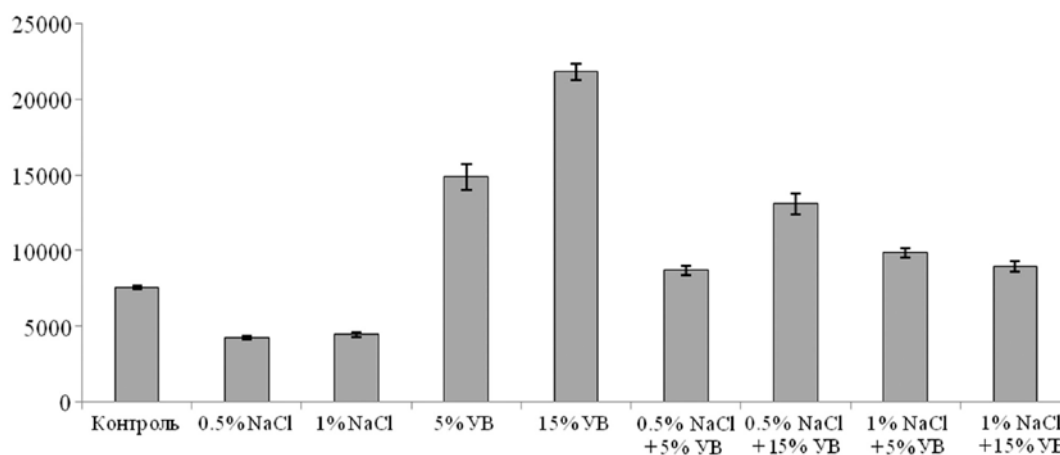


Рис. 1. Суммарная продукция C-CO₂ (мг/кг) за 60 суток инкубации образцов.

За 60 суток инкубации суммарная продукция C-CO₂ образцами контрольной почвы составила 7596 ± 105 мг/кг (рис. 1). Солевое загрязнение приводит к снижению респираторной активности органического горизонта торфяно-глеезема (рис. 2а). При этом снижение дыхательного отклика происходит в равной степени вне зависимости от концентрации солей (~0,5% или ~1% от массы образца) и составляет 4247 ± 119 мг/кг и 4487 ± 140 мг/кг соответственно. Снижение дыхательной активности по нашему мнению связано с подавлением развития микроорганизмов. В естественных условиях микробценоз торфяно-глеезема формируется в условиях низкой доступности электролитов. Это приводит к отбору *in situ* популяций по признаку устойчивости к дефициту минеральных веществ, что повышает их выживаемость, но одновременно приводит к снижению способности к регуляции ионного гомеостаза при повышении концентрации ионов.

Загрязнение УВ нефти без засоления приводит к существенному увеличению суммарной продукции C-CO₂ (рис. 2б), что связано с потреблением микроорганизмами внесенных углеводов. При содержании УВ около 5% от массы образца суммарная продукция C-CO₂ за 60 суток составляет 14865 ± 854 мг/кг, т.е. вдвое превышает показатели контрольной почвы. При содержании УВ около 15% от массы образца зафиксировано трехкратное увеличение суммарной продукции C-CO₂ до 21842 ± 542 мг/кг за 60 суток. Стимулирующее действие низких концентраций УВ по отношению к базальному дыханию микробного сообщества почвы было описано ранее для ряда минеральных почв [Киреева и др., 2001; Вершинин и др., 2011]. В то же время указывалось, что при концентрации УВ около 15% происходит ингибирование почвенного дыхания, что связывается с прямым токсическим действием нефти на микроорганизмы. В нашем случае, даже при относительно высоком содержании УВ дыхательная активность микроорганизмов не снижается, что свидетельствует, во-первых, о высокой устойчивости микробценоза торфяно-глеезема к данному виду воздействия, а во-вторых, о потенциально высокой способности почвы к самоочищению. Большая по сравнению с минеральными почвами устойчивость микробценозов к токсическому действию углеводов связана с большим количеством покоящихся клеток микроорганизмов в торфе. Повышение доступности источников углерода и энергии при загрязнении УВ нефти приводит к переходу большей части покоящихся форм к активной фазе жизнедеятельности. В условиях загрязнения УВ медленно растущие микроорганизмы, способные к разложению макромолекул, способны увеличивать свою активность и численность [Каретникова, Жиркова, 2005; Кожевин, 2001].

В условиях комплексного нефте-солевого загрязнения происходит снижение суммарной продукции C-CO₂ почвами по сравнению с вариантами опыта без засоления, что свидетельствует о снижении способности почвы к самоочищению. При высоком уровне содержания солей в почве (~1% от массы образца) наблюдается угнетение респираторной активности с ростом концентрации нефти (рис. 2в).

Динамика скорости выделения C-CO₂ почвенными образцами носит колебательный характер, что связано с циклами отмирания микробной биомассы и подтверждается экспериментальными данными по динамике углерода микробной биомассы, определенного методом фумигации-экстракции. Загрязнение углеводородами приводит к увеличению амплитуды колебаний интенсивности дыхания, загрязнение солями, напротив, резко сокращает амплитуду этих колебаний. Гармонический анализ данных показал, что практически во всех вариантах опыта наибольший вклад в динамику выделения C-CO₂ вносит сообщество с периодом активности 8 ч. При загрязнении углеводородами в почве активизируется сообщество с более коротким (3–4 ч) периодом активности. В варианте с комплексным нефтесолевым загрязнением при высокой концентрации углеводов доминирующим становится сообщество с более продолжительным периодом (16 ч). Изменения в периоде респираторной активности

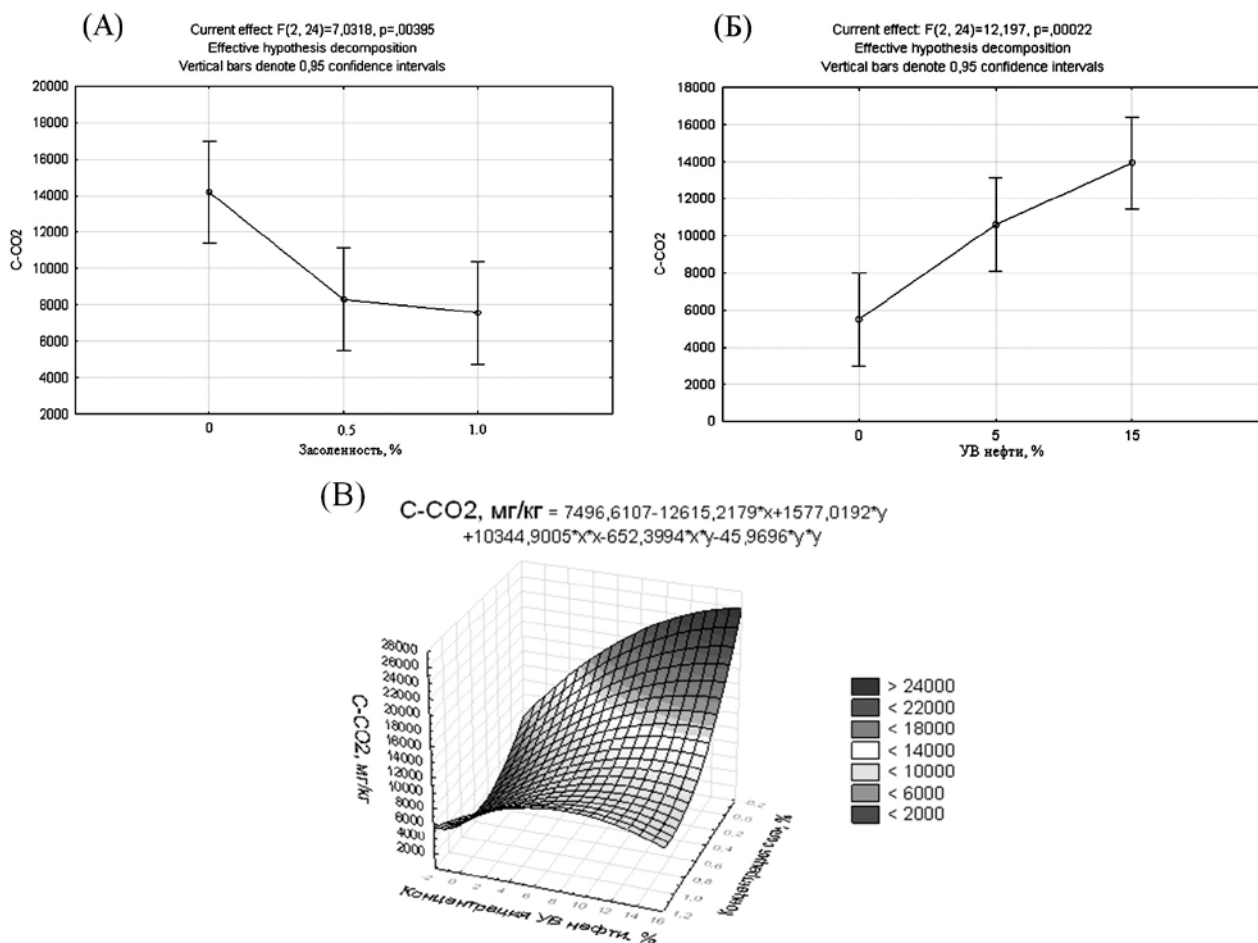


Рис. 2. Влияние засоления (А), загрязнения углеводородами (Б) и комплексная оценка роли факторов (В) в регулировании продукции С-СО₂ (мг/кг) за 60 суток инкубации образцов.

свидетельствуют о трансформации микробного комплекса под воздействием загрязнителей. Известно, что при низком уровне загрязнения в почве происходят только флуктуационные изменения микробной системы почв, которые затрагивают интенсивность микробиологических процессов, но значительно не влияют на численность и структуру самих сообществ. При среднем уровне загрязнения запускаются сукцессионные механизмы и происходят изменения степени доминирования микробных групп. Полная смена структуры почвенного микробного комплекса, в том числе проявляющаяся в существенном снижении биоразнообразия происходит, как правило, только при высоком уровне загрязнения [Назаров и др., 2010; Juck et al., 2000; Evans et al., 2004].

Таким образом, микробценоз торфяно-глеезема перегнойно-торфяного Большеземельской тундры характеризуется устойчивостью к загрязнению углеводородами нефти. Стимулирование респираторной активности почвы происходит даже в условиях высокого содержания УВ нефти (~15% от массы образца). В тоже время, солевое загрязнение оказывает сильное ингибирующее воздействие на дыхание почвы. Совместное воздействие УВ нефти и засоления приводит к снижению респираторной функции почвенного микробного сообщества по сравнению с вариантами опыта без повышения концентрации солей. Средние уровни солевого и нефтяного загрязнения приводят к активизации новых групп в микробном комплексе почв. При высоком уровне нефтяного загрязнения на фоне засоления происходит изменение доминирующих групп микроорганизмов.

Литература

- Вершинин А.А., Петров А.М., Акайкин Д.В., Игнатьев Ю.А. Оценка биологической активности дерново-подзолистых почв разного гранулометрического состава в условиях нефтяного загрязнения // Почвоведение. 2014. № 2. С. 250-256. DOI: 10.7868/S0032180X14020130
- Вершинин А.А., Петров А.М., Игнатьев Ю.А., Шагидуллин Р.Р. Дыхательная активность дерново-карбонатной почвы, загрязненной дизельным топливом // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 7. С. 168-174.
- Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И. Карты устойчивости почв к загрязнению нефтепродуктами и полициклическими ароматическими углеводородами: метод и опыт составления // Почвоведение. 2007. № 1. С. 80–92.
- Каретникова Е.А., Жиркова А.Д. Миграция n-алканов дизельного топлива по трофической цепи: бактерии-инфузории // Изв. РАН. Сер. биол. 2005. № 3. С. 375-379.

- Киреева Н.А., Водопьянов В.В., Мифтахова А.М. Биологическая активность нефтезагрязненных почв. Уфа: Изд-во Гилем, 2001. 376 с.
- Кожевин П.А. Биотический компонент качества почвы и проблема устойчивости // Почвоведение. 2001. №4. С. 44-48.
- Коронелли Т.В. Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводов в окружающей среде // Прикладная геохимия и микробиология. 1996. Т. 32. № 6. С. 579–585.
- Назаров А.В., Ананьина Л.Н., Ястребова О.В., Плотникова Е.Г. Влияние нефтяного загрязнения на бактерии дерново-подзолистой почвы // Почвоведение. 2010. № 12. С. 1489–1493.
- Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Чернянский С.С., Сахаров Г.Н. Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами // Почвоведение. 2003. № 9. С. 1132–1140.
- Тарабукина Н.П., Саввинов Д.Д., Неустроев М.М., Степанова А.М., Неустроев М.П., Сазонов Н.Н., Парникова С.И. Экологическая оценка и биоремедиация нефтезагрязненных мерзлотных почв Якутии. Новосибирск: Изд. АНС «СибАК», 2017. 136 с.
- Evans F.F., Rosado A.S., Sebastian G.V., Casella R., Machado P.L., Holmström C., Kjelleberg S., Elsas J.D., Seldin L. Impact of oil contamination and biostimulation on the diversity of indigenous bacterial communities in soil microcosms // FEMS Microbiology Ecology. 2004. V. 49. P. 295–305.
- Juck D., Charles T., Whyte L.G., Greer C.W. Polyphasic microbial community analysis of petroleum hydrocarbon-contaminated soils from two northern Canadian communities // FEMS Microbiology Ecology. 2000. V. 33. P. 241–249.
- Zak J., Willig M.R., Moorhead D.L., Wildman H.G. Functional diversity of microbial communities: a quantitative approach // Soil Biol. Biochem. 1994. V. 26. P. 1101-1108.

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛФЕНОЛОВ НА ЧИСЛЕННОСТЬ ПОЧВЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

Н.Г. Медведева, Т.Б. Зайцева, И.Л. Кузикова, А.Д. Руссу

*Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН,
Санкт-Петербург; ngmedvedeva@gmail.com*

Введение. За последние десятилетия антропогенное давление на окружающую среду приобрело глобальный характер. Среди антропогенных факторов, загрязняющих окружающую среду, в последнее время выделяют группу так называемых репродуктивных токсикантов, и прежде всего гормоноподобных ксенобиотиков, нарушающих работу эндокринных систем различных организмов, в том числе человека. К их числу относятся алкилфенолы, в частности, нонилфенол. Нонилфенол (НФ) – персистентное химическое соединение, являющееся продуктом неполной трансформации неионогенных поверхностно-активных веществ нонилфенолэтоксилатов, широко используемых в промышленности и быту. Доля нонилфенола в мировом производстве составляет 85% от всех производимых алкилфенолов [1]. В окружающую среду нонилфенолы попадают в основном со сточными водами от производственных предприятий и обнаруживаются во всех экосистемах – воздухе, почве, воде, донных отложениях. Загрязнение почв нонилфенолом происходит и за счет попыток утилизации и рационального использования осадков сточных вод в качестве нетрадиционных органо-минеральных удобрений для сельскохозяйственных угодий [2,3]. В зависимости от количества внесенных органических удобрений и осадков сточных вод содержание нонилфенола в почвах может варьировать в широких пределах – 0,01–4900 мкг/кг сухой почвы [4,5]. Сильно загрязненные почвы могут содержать сотни миллиграммов НФ на 1 кг почвы [6].

Цель данной работы - изучить влияние нонилфенола на численность сообщества микроорганизмов дерново-подзолистой суглинистой почвы.

Объекты и методы исследований. Для модельных опытов использовали верхние горизонты (0–20 см) дерново-подзолистой суглинистой почвы Ленинградской области (г. Пушкин). Почву просеивали через сито (2 мм) и измельчали до однородного состояния. Технический нонилфенол (НФ) CAS: 84852-15-3 производства Sigma-Aldrich, США растворяли в ацетоне и добавляли к стерильному кварцевому песку. После выпаривания ацетона, обработанный НФ кварцевый песок смешивали с увлажненной почвой, создавая концентрацию НФ 100 мг/кг а.с.в. почвы. В эксперименте использовали два контрольных варианта: 1 – почва с добавлением кварцевого песка с предварительно выпаренным ацетоном, не содержащим НФ; 2 – почва с добавлением чистого кварцевого песка. Статистически значимых ($p \leq 0,05$) различий в численности микробного сообщества между вариантами 1 и 2 контрольных почв не выявлено (данные не представлены). Для определения абиотической убыли НФ в почвенных образцах постановку эксперимента проводили аналогично вышеописанной схеме с использованием стерильной дерново-подзолистой суглинистой почвы. Почвенные образцы инкубировали при комнатной температуре в течение 90 суток и влажности почвы 60% от полной влагоемкости. Пробы отбирали на 1-е, 30-е и 90-е сутки эксперимента. Численность и групповой состав почвенной микробиоты определяли общепринятыми в почвенной микробиологии методами высева почвенной суспензии на стан-

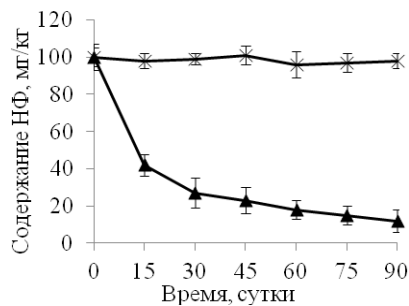
дартные питательные среды: мясо-пептонный агар (МПА), крахмало-аммиачный агар (КАА), среду Эшби, Гетчинсона, МПА (1:10). Численность спорообразующих бактерий учитывали на МПА, посев проводили из предварительно пастеризованной в течение 10 мин. при 80°C почвенной суспензии. Количество толерантных к НФ бактерий учитывали на среде, следующего состава: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 0,4%, K_2HPO_4 – 0,15%, KH_2PO_4 – 0,15%, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,02%, агар-агар – 2% с добавлением 100 мг/л НФ. Десорбцию микроорганизмов с почвенных частиц осуществляли путем обработки водно-почвенной суспензии ультразвуком (частота 40 КГц) в ультразвуковой ванне DA-963 (КНР) в течение 10 мин, а затем встряхиванием на шейкере Certomat BS-1 (180 об/мин) в течение 10 мин. Экстракцию НФ из почвенных образцов проводили гексаном при ультразвуковой обработке (частота 40 КГц) в ультразвуковой ванне DA-963 (КНР). Высушенные гексановые экстракты растворяли в 400 мкл 100% ацетонитрила. Анализ содержания НФ проводили методом ВЭЖХ на хроматографе Hewlett – Packard H 1090 с диодно-матричным детектором при длине волны 278 нм с разрешением 1,2 нм по ранее описанной методике [7]. Степень извлечения НФ из почвенных образцов составляла $98 \pm 1\%$, лимит определения – 5 мкг/л. Для выявления абиотической убыли НФ в почвенных образцах постановку эксперимента проводили аналогично вышеописанной схеме с использованием стерильной дерново-подзолистой суглинистой почвы. Эксперименты проводились в трехкратной повторности. Статистическую обработку данных проводили с использованием пакета программ Statistica 6.0. Различия считали достоверными при уровне значимости $p < 0,05$.

Обсуждение результатов. Внесение нонилфенола в почву в дозе 100 мг/кг а.с.п. вызывает изменение численности основных физиологических групп микробного сообщества, которое зависит от продолжительности воздействия (таблица). Через сутки после загрязнения почвенных образцов НФ наблюдается статистически достоверное ($p < 0,05$) снижение численности актиномицетов, олиготрофных микроорганизмов и бактерий, усваивающих минеральные формы азота. При этом статистически значимых отличий в количестве гетеротрофных, спорообразующих и целлюлозоразрушающих бактерий в загрязненных НФ и контрольных (незагрязненных НФ) вариантах в первые сутки эксперимента не наблюдается.

Направленность действия НФ на численность отдельных групп почвенного микробного сообщества значительно изменяется после 30 и 90 суток воздействия токсиканта. Так, по истечении 30 суток общая численность гетеротрофных микроорганизмов, целлюлозоразрушающих и олиготрофных бактерий возрастает в два и более раза. Наблюдается также увеличение на 60% количества олигонитрофилов. При этом сохраняется тенденция по сокращению численности актиномицетов и бактерий, усваивающих минеральные формы азота. Через 90 суток инкубирования сохраняется выявленная тенденция к увеличению численности гетеротрофных, олигонитрофильных, олиготрофных и целлюлозоразрушающих микроорганизмов в почвенных образцах, загрязненных НФ. При этом степень увеличения числа гетеротрофных микроорганизмов возрастает до двух с половиной раз. По истечении 90 суток наблюдается снижение количества спорообразующих бактерий и дальнейшее сокращение числа актиномицетов. Сле-

Влияние НФ на численность различных физиологических групп почвенных микроорганизмов

| Содержание НФ, мг/кг а.с.п. | Гетеротрофы (МПА), КОЕ · 10 ⁷ | Актиномицеты (КАА), КОЕ · 10 ⁵ | Олигонитрофилы, (среда Эшби), КОЕ · 10 ⁷ | Спорообразующие бакте- рии (МПА), КОЕ · 10 ⁶ | Целлюлозораз-рушающие бактерии (среда Гетчин- сона), КОЕ · 10 ⁷ | Олиготрофы (МПА 1:10), КОЕ · 10 ⁷ | Бактерии, усваивающие минеральные формы азота (КАА), КОЕ · 10 ⁷ |
|--------------------------------|---|--|--|--|--|---|--|
| 1 сутки | | | | | | | |
| Контроль | 1,63 ± 0,16 | 7,02 ± 0,73 | 1,78 ± 0,16 | 2,14 ± 0,25 | 0,91 ± 0,07 | 1,81 ± 0,15 | 1,54 ± 0,12 |
| 100 | 1,39 ± 0,18 | 2,75 ± 0,70 | 1,61 ± 0,11 | 2,22 ± 0,13 | 0,93 ± 0,02 | 1,39 ± 0,10 | 1,19 ± 0,08 |
| 30 суток | | | | | | | |
| Контроль | 11,5 ± 1,5 | 0,74 ± 0,03 | 16,3 ± 2,3 | 3,81 ± 0,81 | 6,0 ± 1,04 | 10,4 ± 2,5 | 20,4 ± 2,1 |
| 100 | 19,7 ± 3,5 | 0,41 ± 0,07 | 26,2 ± 9,9 | 3,88 ± 0,39 | 14,5 ± 1,4 | 22,2 ± 1,9 | 7,9 ± 1,5 |
| 90 суток | | | | | | | |
| Контроль | 6,9 ± 1,7 | 2,23 ± 0,10 | 7,4 ± 1,2 | 3,38 ± 0,44 | 24,4 ± 4,8 | 8,8 ± 2,5 | 11,4 ± 1,2 |
| 100 | 17,5 ± 4,3 | 1,81 ± 0,12 | 11,1 ± 1,6 | 2,63 ± 0,28 | 55,1 ± 3,4 | 23,1 ± 5,8 | 15,7 ± 1,3 |



Убыль нонилфенола в дерново-подзолистой суглинистой почве в зависимости от времени инкубирования: треугольники – 100 НФ мг/кг а.с.п.; крестики – стерильная почва.

дует отметить, что наблюдавшееся в первые и на 30-е сутки снижение числа бактерий, усваивающих минеральные формы азота после 90 суток инкубирования сменилось на их увеличение до 1,4 раза.

Одной из причин увеличения численности отдельных групп микроорганизмов при загрязнении почвы НФ возможно является использование микроорганизмами НФ как дополнительного питательного субстрата. Об этом свидетельствуют полученные данные об увеличении численности толерантных к НФ микроорганизмов. Через 30 суток после внесения 100 мг НФ / кг почвы число толерантных к НФ бактерий составило $5,2 \cdot 10^6$ КОЕ/г а.с.п., а по истечении 90 суток – $6,5 \cdot 10^6$ КОЕ/г а.с.п. что соответственно в 2 и 2,6 раза превышает численность ($2,5 \cdot 10^6$ КОЕ/г а.с.п.) толерантных бактерий в контрольной почве.

Увеличение численности устойчивых к НФ бактериальных культур коррелирует со снижением его содержания в почве (рисунок). Снижение содержания НФ происходит за счет его биодegradации почвенными микроорганизмами, что подтверждается отсутствием убыли НФ в стерильных образцах почв.

Выводы. В условиях загрязнения дерново-подзолистой суглинистой почвы НФ в дозе 100 мг/кг а.с.п. наблюдаются значительные изменения в численности почвенных микроорганизмов различных физиологических групп. Количество гетеротрофных, олиготрофных, олигонитрофильных, целлюлозо-содержащих бактерий и бактерий, толерантных к НФ, возрастает. Наиболее чувствительными к загрязнению являются актиномицеты, в меньшей степени – спорообразующие бактерии. Установлено, что снижение содержания НФ в дерново-подзолистой суглинистой почве происходит вследствие его биодеструкции почвенными микроорганизмами.

Литература

1. Corvini P.F.X., Schäffer A., Schlosser D. Microbial degradation of nonylphenol and other alkylphenols-our evolving view // *Appl Microbiol Biotechnol.* 2006. V. 72 (2). P. 223–243.
2. Langdon K.A., Warne M.St.J., Smernik R.J., Shareef A., Kookana R.S. Degradation of 4-nonylphenol, 4-t-octylphenol, bisphenol A and triclosan following biosolids addition to soil under laboratory conditions // *Chemosphere.* 2011. 84. P.1556–1562.
3. Langdon K.A., Warne M.St.J., Smernik R.J., Shareef A., Kookana R.S. Field dissipation of 4-nonylphenol, 4-t-octylphenol, triclosan and bisphenol A following land application of biosolids // *Chemosphere.* 2012. 86. P. 1050–1058.
4. Brown S., Devin-Clarke D., Doubrava M., O'Connor G. Fate of 4-nonylphenol in a biosolids amended soil // *Chemosphere.* 2009. V.75. P. 549–54.
5. Leschber R. PART I. Evaluation of the relevance of organic micro-pollutants in sewage sludge. In: Background values in European soils and sewage sludges. Results of a JRC-coordinated study on background values. Edited by B. M. Gawlik and G. Bidoglio. European Communities, 2006. 50 p.
6. Das K. C., Xia K. Transformation of 4-nonylphenol isomers during biosolids composting // *Chemosphere.* 2008.70. P. 761–768.
7. Kuzikova I., Safronova V., Zaytseva T., Medvedeva N. Fate and effects of nonylphenol in the filamentous fungus *Penicillium expansum* isolated from the bottom sediments of the Gulf of Finland // *Journal of Marine Systems.* 2017. V. 171, P. 111–119.

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЧВЫ ТРАНСПОРТНЫХ ЗОН ГОРОДА ВОРОНЕЖ

А.К. Свистов

Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж; *i.svistova@mail.ru*

Антропогенное воздействие способно существенно изменить свойства почв. В крупных городах выбросы автотранспорта могут достигать до 80% от общего объема выбросов поллютантов в атмосферу. Микроорганизмы имеют высокую чувствительность к загрязнению, микробиоиндикация используется для диагностики городских почв.

Целью работы было изучение загрязнения почвы вблизи основных автомагистралей г. Воронеж и его влияние на структуру микробного сообщества. Объект исследования – урбанозем транспортных зон города Воронеж. Контролем служил чернозем выщелоченный пригородной зоны на расстоянии 30 км от города, а также рекреационных зон города.

Пробы почвы отбирали из слоя 0–10 см в июле 2016 г. в 26 точках отдельно по правобережной и левобережной части города. В пробах определяли содержание подвижных форм тяжелых металлов (ТМ) методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии, а также нефтепродуктов и бенз(а)пирена методом жидкостной хроматографии, рассчитывали суммарный показатель загрязнения. Численность бактерий и микромицетов подсчитывали на питательных средах КАА и Чапека соответственно.

Содержание подвижного Cd в почве транспортных зон г. Воронеж по сравнению с рекреациями возрастает до 10 раз, Cu – в 10–15 раз, Pb – в 5–8 раз, Zn – в 4 раза. По сравнению с ПДК превышения нет. Однако по сравнению с региональным фоном установлено превышение содержания Cd и Pb в почве транспортных зон, составляющее от 6 до 10 раз [1].

Бенза(а)пирена и нефтепродуктов в фоновых почвах практически нет, а в городских почвах они выявляются даже в рекреациях. В транспортных зонах содержание этих загрязнителей значительно выше, особенно в левобережной части города, уровень этих токсичных продуктов превышает значения ПДК в 3–10 раз. По сравнению с фоновыми почвами эти показатели выше до 20–25 раз [2,3].

Рассчитанный суммарный показатель загрязнения почвы по 5 показателям для транспортных зон составляет 40–50, что соответствует опасному уровню загрязнения. Сильнее загрязнены почвы левобережной части города, что связано с пониженным рельефом, низким содержанием гумуса и песчаным гранулометрическим составом почвы.

В городских почвах меняется структура микробного сообщества по сравнению с региональным фоном (таблица).

В почве транспортных зон наблюдали резкое падение численности почвенных бактерий до 4,5–10,7 раз по сравнению с рекреациями и до 20 раз по сравнению с пригородными почвами. Наиболее снижена численность бактерий в почве левобережной части города вблизи основной магистрали – Ленинского проспекта, и на подъеме в возвышенную правобережную часть города.

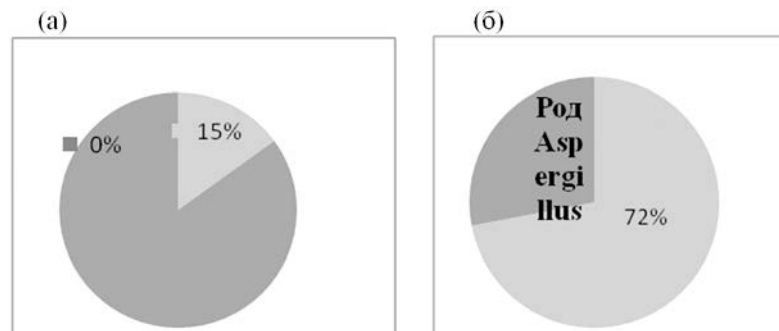
Численность микроскопических грибов в почве, напротив, возрастала по сравнению с рекреациями в 1,6–2,2 раза, а по сравнению с пригородными почвами – в 3,4 раза. Вероятно, это объясняется высокой антагонистической активностью микромицетов, синтез микотоксинов помогает грибам выигрывать конкурентную борьбу, обостряющуюся в нарушенных, обедненных и загрязненных городских почвах.

Показатель структуры микробного сообщества – отношение бактерии/грибы – снижался в транспортной зоне города по сравнению с рекреациями: в правобережной части города в 10–15 раз, в левобережной части – до 15–20 раз. Нарушение таксономической структуры микробного сообщества почвы ведет к нарушению круговоротов биогенных элементов в урбозкосистемах.

В комплексе типичных видов микромицетов в транспортных зонах города резко возрастает доля рода *Penicillium* (рисунок). Среди пенициллов много видов, проявляющих токсигенные и аллергенные

Численность микроорганизмов в почвах г. Воронеж

| Городские зоны | Бактерии, млн. КОЕ./г | Грибы, тыс./г | Бактерии/Грибы |
|----------------------------|-----------------------|---------------|----------------|
| <i>Левобережная часть</i> | | | |
| Рекреации | 13.9–15.7 | 13–21 | 750–1070 |
| Транспортная | 3.2–5.1 | 19–65 | 80–170 |
| <i>Правобережная часть</i> | | | |
| Рекреации | 20.1–26.8 | 20–32 | 840–1005 |
| Транспортная | 4.5–5.9 | 35–47 | 120–155 |
| Фон | 27.0–34.5 | 17–29 | 1200–1600 |



Доля грибов рода *Penicillium* (%) в комплексе типичных видов почвы г. Воронеж: (а) – рекреационные зоны, (б) – транспортные зоны.

свойства. Многие экологи считают накопление этих видов грибов в почве опасным для здоровья человека, т.к. их споры с пылью поднимаются в воздух.

Выводы. 1. В транспортных зонах г. Воронеж загрязнители, превышающие региональный фон, располагаются в следующий ряд: бенз(а)пирен > нефтепродукты > Cu > Cd > Pb > Zn.

2. Суммарный показатель загрязнения почвы соответствует опасному уровню.
3. Нарушается структура микробного сообщества и его экологические функции.
4. Возрастает доля опасных для человека грибов.

Литература

1. Назаренко Н.Н., Свистов А.К. Тяжелые металлы в почвах левобережного района города Воронежа // Теоретические и прикладные аспекты развития современной науки: Матер. I Междунар. науч.-практ. конфер. – Екатеринбург, 2016. С. 167–168.
2. Назаренко Н.Н., Свистов А.К., Каверина Н.В. Углеродное загрязнение городских почв в условиях антропогенного воздействия // Экология родного края: проблемы и пути решения: Матер. Всерос. науч.-практ. конфер. – Киров, 2016. С. 57–60.
3. Назаренко Н.Н., Каверина Н.В., Свистов А.К. Бенз(а)пирен в почвах урбанизированных ландшафтов // Геохимия ландшафтов (к 100-летию А.И. Перельмана): Матер. Всерос. науч. конфер. – М., 2016. С. 386–388.

ИЗОЛЯЦИЯ ПОЛИГОНОВ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ: УВЕЛИЧЕНИЕ ВМЕСТИМОСТИ ПОЛИГОНОВ И РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

А.В. Титов

ООО «НПО «Проектор», Чебоксары; pro-proektor@mail.ru

Актуальность исследования. Согласно рекомендациям [1,2], рекультивация полигонов твердых коммунальных отходов (ТКО) традиционно проводится с применением минерального грунта. Финишная изоляция полигонов в этом случае может достигать 2,6 м. В то же время современная промышленность выпускает многочисленные синтетические материалы, которые могут быть применены для изоляции полигонов ТКО. Мы задались целью рассчитать, насколько можно уменьшить толщину изолирующего покрытия, если часть минерального грунта заменить синтетическими материалами. Применение данных рекомендаций позволит расширить емкость полигонов ТКО, а, значит, продлить срок их службы. Кроме того, применение синтетических материалов позволит попутно решить ряд основных экологических проблем полигонов в пострекультивационный период: образование загрязненного поверхностного стока, эмиссия биогаза, распространение запахов, вероятность водной и ветровой эрозии

Модельным объектом послужил полигон ТКО, расположенный по адресу: Московская область, Ступинский район, с. Мещерино-1. Полигон эксплуатировался с 1990 по 2008 гг. для захоронения коммунальных отходов IV – V классов опасности и строительного мусора. На май 2017 г. площадь, занятая отходами, составляла 3,972 га. Отходы размещены равномерно высотой 1,5–2,6 м. Общий объем накопленных отходов в плотном состоянии составляет 59,9 тыс. м³.

В процессе рекультивации происходит изменение геометрии тела полигона. Согласно проведенным нами расчетам, оптимальным решением стало формирование проектируемого склада ТКО в виде усеченного конуса без террасирования ввиду малой высоты, заложением внешних откосов не более 1 : 3, устройством проезда на верхнее основание тела отходов шириной 10 м. Уклон проезда, организованного по образующей внешнего откоса конуса, принят 8%, что обеспечивает проезд транспортной техники. В итоге занимаемая отходами площадь уменьшается с 3,972 га до 1.494 га, т.е. более 60% исходной площади освобождается от отходов и подвергается санации для дальнейшего хозяйственного использования. Максимальная высота размещения отходов составит 7,6 м (первоначальная высота была 2,6 м), средняя высота – 4,0 м (первоначально 1,5 м).

При проектировании поверхностной изоляции данного полигона ТКО мы предложили заменить часть минеральных слоев грунта на современные синтетические материалы, и рассчитали необходимую толщину остальных изолирующих слоев. В итоге конструкция поверхностной изоляции полигона ТКО имеет следующий вид:

- 1) спланированная и уплотненная поверхность проектируемого склада ТКО;
- 2) выравнивающий слой из песчаного грунта толщиной 300 мм;
- 3) георешетка дорожная армированная РД;
- 4) выравнивающий слой из песчаного грунта толщиной 200 мм;
- 5) дренажный композит «Гидромат 3D/M300/2» толщиной 10 мм;

- 6) геомембрана HDPE «Техполимер» тип 4/5-250 (комбинированная, структурированная) или аналог толщиной 2.5 мм;
- 7) дренажный композит «Гидромат 3D/M300/2» толщиной 10 мм;
- 8) подстилающий слой из глинистого грунта толщиной 500 мм;
- 9) растительный плодородный грунт толщиной 100 мм;
- 10) противоэрозионный геомат «Гидросклон 3D-A»;
- 11) растительный плодородный грунт толщиной 100 мм.

Таким образом, предложенная нами конструкция поверхностной изоляции полигона ТКО позволяет уменьшить высоту поверхностной изоляции с 2,6 м до 1,25 м, а значит, повысить вместимость полигона, и отвечает требованиям применения наилучших доступных технологий НДТЗ2 – устройство верхнего изоляционного покрытия из комбинации природных и искусственных материалов с гидроизолирующим слоем из геомембраны и НДТОБ_УО2 – укрепление внешних откосов с использованием геосинтетических материалов (геотекстиль) [3].

Включение синтетических материалов в конструкцию финишного изолирующего покрытия полигонов ТКО позволяет попутно решить и основные экологические проблемы полигонов в пострекультивационный период.

Сбор и утилизация биогаза. Для обеспечения перехвата газа поверх подстилающего слоя укладывается дренажный композит Гидромат 3D/M300/2 толщиной 10 мм. Физические свойства материала обеспечивают перехват и транспортирование биогаза под «куполом» изолирующей поверхности полигона с последующей подачей его к биосорбционным фильтрам.

Биофильтр представляет собой трапециевидную призму с размерами: ширина по низу – 18 м, ширина по верху – 0,6 м, высота – 0,4 м с уложенной дренажной трубой диаметром 200 мм, обернутой в геоткань и имеющей вертикальный отводящий трубный выпуск сквозь изоляционное покрытие. Конструктивно принята длина биофильтра 15 м.

Проведенный расчет показал, что для улавливания всего объема биогаза требуется 4 биофильтра по площади верхнего основания проектируемого склада ТКО. Загрузка одного биофильтра: песок крупнозернистый (468 м³), опилки или торф (175 м³) и активированный уголь марки «УМС» (180 кг) [4].

Очистка поверхностного стока. Над новым телом полигона строится водонепроницаемый экран, препятствующий инфильтрации атмосферных осадков. В итоге поверхностный сток, стекающий по откосам полигона, не соприкасается с отходами и относится к условно чистым. Несмотря на это мы рекомендуем укладку геомембраны ТИП 5/1 M500 «Техполимер» HDPE (или аналог) толщиной 1.5 мм на ложе водоотводной канавы в связи с возможностью выклинивания фильтрата с тела полигона.

Мы рассчитали объем поверхностного стока с проектируемого склада ТКО. Общий объем дождевых и талых вод составит 2838,6 м³/год (13.26 м³/сутки; 0,55 м³/час, учитывая плюсовые температуры в течение 214 суток в году).

Для очистки поверхностного стока мы рекомендуем фитоочистные сооружения в варианте «биоплато». Нагрузка на «биоплато» колеблется от 1 до 4 м³ очищаемых вод на 1 м² площади в сутки [5]. Для расчета принимаем минимальное значение. Время пребывания воды в биоплато – не менее двух суток. Согласно нашим расчетам, площадь биоплато составит 26,52 м². Конструктивно биоплато создается в водоотводящей канаве около выпуска поверхностного стока в виде прямоугольной площадки с размерами 1,5×20 м ($S = 30 \text{ м}^2$). На днище водоотводящей канавы насыпается крупнозернистый песок толщиной 50 мм и торфо-минеральный грунт толщиной 50 мм для укоренения ВВР [6].

Литература

1. Инструкция по проектированию, эксплуатации и рекультивации полигонов твердых бытовых отходов. Минстрой РФ, АКХ им. Панфилова, М., 1996г.
2. СанПиН 2.1.7.1322-03 «Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления».
3. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 17-2016 «Размещение отходов производства и потребления».
4. Титов А.В. Расчет количества биогаза и предложения по его очистке на полигоне (на примере свалки коммунальных отходов с. Аликово Чувашской Республики) // Проблемы и мониторинг природных экосистем. Матер. IV Всеросс. науч.-практ. конф. – Пенза, 2018. – С. 151–155.
5. Эйнон Л.О. Ботаническая площадка – биоинженерное сооружение для доочистки сточных вод // Водные ресурсы. – 1990. – № 4. – С. 149–161.
6. Титов А.В. Очистка фильтрата и поверхностного стока на полигонах коммунальных отходов (на примере свалки с. Аликово Чувашской Республики) // Новейшие исследования в современной науке: опыт, традиции, инновации. Матер. Междунар. науч. конф. – Северный Чарльстон, США, 2018. – С. 25–29.

**EFFECT OF POLLUTED WATER ON MICROORGANISMS
IN THE SOIL UNDER RED CLOVER (*Trifolium pretense* L.)****Đukić A.D.*, Mandić G.L.*, Semjonov M.A.**, Vesković S.***, Mašković P.*, Stanojković Sebić A.******

*University of Kragujevac, Faculty of Agronomy, Čačak, Serbia; lekamg@kg.ac.rs

**Faculty of Biology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

***Institute for Meat Hygiene and Technology, Belgrade, Serbia

****Institute of Soil Science, Belgrade, Serbia

Abstract. This research was conducted to evaluate the effect of polluted irrigation water on total microbial count and Azotobacter cell numbers in an alluvial soil and a vertisol under red clover. A greenhouse pot experiment in five replications on the two soils was laid out at the Faculty of Agronomy, Čačak. Two soil treatments were used: soil irrigation with river water sampled 200 m downstream of the main industrial and municipal wastewater collector in the Town of Čačak, and clean water provided through the public supply system.

During the growing season, total microbial count and Azotobacter cell numbers increased in both soils, most notably in the alluvial soil. The soil biogenic potential, expressed through total microbial count and Azotobacter numbers, was somewhat lower in soils treated with polluted water. At the end of the growing season, there was a decrease in the depressing effect of polluted water, particularly for Azotobacter.

Keywords: clover, microorganisms, polluted water, soil.

Introduction. The intensification of industrial activities, urbanization, transport and chemical use in agriculture increases the rate of pollution of the biogeosphere, including the pedosphere and the hydrosphere, and leads to intensified desertification, thus causing a reduction in agricultural land area and an increase in protein deficiency ($15 \cdot 10^6$ /year) and famine in the world (1/4–1/3 of the world's population is starving), as well as hydric epidemics (26,000 people die each day) – Đukić and Jemcev (2003), Đukić et al. (2007).

It has been estimated that 60% of the world's population will suffer from water scarcity by 2025 (Qadir et al., 2007). Therefore, polluted waters are expected to be increasingly used for irrigation purposes in agriculture, as also, inter alia, dictated by economic reasons. This will have a negative effect on the soil ecological status and crop yield and quality, as well as on livestock and human health (Butt et al., 2005; Munir et al., 2007; Dragović et al., 2008; Fernandez et al., 2009). The severity of the effect will depend on a range of factors, such as the type and origin of wastewaters, rate of irrigation, date of irrigation, type of soil, type of crop and type of production (Zdenek et al., 1999). Given their marked sensitivity to the presence of pollutants, some groups of soil microorganisms have been increasingly used as reliable indicators of the degree of soil pollution and potential soil toxicity to other biological components (Đukić and Mandić, 2000). The microbiological indication of the effect of polluted waters and their pollutants is based on changes in total microbial count, numbers of some physiological groups of microorganisms, amount of microbial biomass, biochemical activity, morphological traits, species composition, etc. (Guzev and Levin, 2001; Đukić et al., 2007; Wang et al., 2007; Đukić et al., 2013). In Serbian agriculture, irrigation is not substantially used for red clover and other legumes. However, to increase the number of cuttings, red clover is often irrigated with waters of unsuitable quality.

Given that such waters can lead to changes in the quantitative and qualitative composition of microorganisms, as well as to changes in soil fertility (Andrijuk and Iutinska, 1974; Kolling et al., 1976; Semenov et al., 1979; Guzev et al., 2001; Semenov and Đukić, 2017), the objective of this research was to evaluate the effects of polluted irrigation water on total microbial count and Azotobacter cell numbers in soils under red clover, and then act accordingly using the research results.

Material and methods. The experiment was set up under greenhouse conditions at the Faculty of Agronomy, Čačak, in five replications in a randomized block design, using 15 dm³ pots containing alluvial soil and vertisol (factor B). Red clover cv. 'Kruševačka K 32' seeds were planted at a spacing of 5–7 cm, and at a depth of 1 cm. Every 5–7 days, the pots were irrigated with 300 cm³ of polluted water sampled 200 m downstream of the main industrial and municipal wastewater collector in the Town of Čačak (trial batch), and 300 cm³ clean water from the public supply system (control batch) – factor A.

Soil samples for microbiological analysis were collected three times during the growing season (factor C), i.e. during the 2/3-leaf stage (stage I), intensive growth stage (stage II), and budding stage (stage III). Total microbial count was determined on a soil agar plated with 0.5 cm³ of 10⁻⁶ dilution, and Azotobacter numbers were counted on Fedorov's medium by adding 0.2 cm³ of 10⁻² dilution micropipetted into 50 drops. Incubation was at 28°C (48h for Azotobacter and 5 days for total microbial count).

The results were subjected to a three-factor analysis of variance, and the significance of differences was assessed by the LSD test (Statistica SPSS 5).

Results and discussion. The analysis of the chemical parameters of the polluted water used for soil irrigation showed organic matter degradation (NH₃ – 0.156 mg/l; NO₃ – 65 mg/l; NO₂ – 0.0775 mg/l; PO₄ –

0.314 mg/l; SO_4 – 71.70 mg/l), oxidation and reduction of organic and inorganic compounds (БПК₅ – 3.57 mg/l; НПК – 2.99 mg/l; KMnO_4 consumption – 340 mg/l; O_2 – 1.46 mg/l), and the presence of toxic substances (Cr – $30 \cdot 10^{-3}$ mg/l; Pb – $31 \cdot 10^{-3}$ mg/l; Hg – $1.8 \cdot 10^{-3}$ mg/l; mineral oils – $170 \cdot 10^{-3}$ mg/l; detergents – 0.09 mg/l, etc.), often in concentrations exceeding the MPCs for irrigation waters.

As shown by the microbiological analysis of native soils (alluvial soil and vertisol), the total microbial count ($146 \cdot 10^6$; $120 \cdot 10^6$) and Azotobacter cell count (30; 0) were rather low, which was in agreement with their physicochemical and textural status (uncultivated soil). The data were consistent with the findings of Rahno (1987), Jemcev and Đukić (2000), and Đukić et al. (2007).

The total microbial count in the alluvial soil and vertisol during the growing season increased, as the result of the ability of microorganisms to gradually transform toxicants present in the irrigation water into inactive forms (Semenova et al., 1992; Jemcev and Đukić, 2000; Đukić et al., 2007; Đukić et al., 2013) to be used as sources of energy or electron acceptors during respiration. Moreover, during the growing season, the soil structure was improved and, hence, the water and air relationships became balanced (Uhrecky et al., 1956; Jemcev and Đukić, 2000; Đukić et al., 2012), leading to an increased rate of organic matter decomposition and a consequential increase in total microbial count. However, the polluted irrigation water (compared to the control) had a depressing effect, which was in compliance with the results of Kermen and Pinkiewicz (1976) and Đukić et al. (2007, 2013, 2015), who found evidence of suppressed biological activity (reductions in total microbial count and numbers of Azotobacter, ammonifiers, fungi etc.) in soils treated with wastewaters.

The smaller difference in total microbial count between the experimental batch and the control batch in both soils at the end of the growing season, as compared to the previous two dates, was attributed to the partial degradation of active toxicants originating from the irrigation water (Đukić, 1992; Đukić et al., 2015).

The significant variation in Azotobacter cell count in the alluvial soil and vertisol under clover is a function of soil type and sampling date. The native alluvium and vertisol samples contained a very small number of Azotobacter cells, which was in agreement with their cultivation status, structure and nutrient potential (Rahno, 1978; Milošević, 1989; Jemcev and Đukić, 2000; Đukić et al., 2007). The same authors also found that uncultivated soils may contain no Azotobacter chroococcum, even at favorable pH levels, which was also testified by this experiment (vertisol).

The results on seasonal microbiological analyses showed large differences in Azotobacter colony-forming units between the experimental batch and control batch at the first two dates (in the alluvial soil – 50 and 150 at the first date, and 500 and 750 at the second date, respectively; in the vertisol – 0 and 50 at the first date, and 150 and 500 at the second date, respectively). The higher decrease in Azotobacter cell numbers in experimental soils was due to the presence of higher concentrations of heavy metals, detergents, phenols, mineral oils and other toxicants in the irrigation water. This finding was also confirmed elsewhere (Kermen and Pinkiewicz, 1976; Ismailov, 1983; Letunova et al., 1984; Guzev et al., 1985; Đukić, 1992; Ubavić et al., 1993; Đukić et al., 2003, 2015).

It is noteworthy that, at the end of the growing season, both batches of soil samples became equalized for Azotobacter cell numbers (1000 cells per batch in the alluvial soil, and 500 cells per batch in the vertisol). This phenomenon was also related to the partial detoxification over time. Similar findings were reported by Albright and Wilson (1974) and Đukić et al. (2003, 2013, 2015), who stressed the ability of a large number of microorganisms to actively transport heavy metals within the cell. Lower concentrations of heavy metals can be chemically modified by microorganisms and thus made atoxic.

The considerably lower number of Azotobacter cells in the vertisol than in the alluvial soil can also be associated with the fact that the oxidation/reduction potential of the vertisol, given its high clay content, is much more unfavorable (Čirić, 1986; Jemcev and Đukić, 2000; Đukić et al., 2007), as particularly reflected by the number and activity of aerobic microorganisms (Jemcev and Đukić, 2000; Jemcev and Mišustin, 2005; Đukić et al., 2007).

Conclusions. The research results on the effect of polluted irrigation water on total microbial count and Azotobacter cell numbers in an alluvial soil and a vertisol under red clover showed the following:

- during the growing season, there was an increase in total microbial count and Azotobacter cell numbers in both soils, the increase being slighter towards the end of the growing season;
- total microbial count and Azotobacter cell numbers were higher in the alluvial soil than in the vertisol at all dates during the growing season;
- the soil biogenic potential, expressed through total microbial count and Azotobacter cell numbers, was somewhat lower in soils treated with polluted water than in those irrigated with clean water;
- polluted water had a more depressing effect at the beginning of the growing season than at the end of the season, particularly for Azotobacter.

Раздел III
ПОЧВЕННЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ,
ИНДИКАЦИЯ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ,
НОРМИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВАХ

**ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ И МЫШЬЯК В ПОЧВАХ ЛЕСНЫХ И СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ
ЭКОСИСТЕМ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАЛИНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ**

О.А. Анциферова

*Кафедра агропочвоведения и агроэкологии Калининградского государственного
технического университета, Калининград; anciferova@inbox.ru*

Введение. Несмотря на относительно небольшую территорию, Калининградская область отличается разнообразием ландшафтных условий (12 физико-географических районов). Главной особенностью области является широкое развитие осушительных мелиораций. Всего мелиорировано около 92% земель. В настоящее время, несмотря на положение региона в таежно-лесной зоне, лесистость составляет всего 17%. Общая площадь земель сельскохозяйственного назначения около 53% от общей площади Калининградской области. В связи с постоянным увеличением антропогенного пресса на ландшафты актуальной задачей является оценка содержания тяжелых металлов в почвах.

Объекты и методы исследований. Пробы почв отбирались в лесных и сельскохозяйственных экосистемах западной части Калининградской области (Замландский полуостров), включающей Самбийскую холмисто-моренную равнину, прибрежные песчаные равнины Калининградского залива, Куршскую и Балтийскую песчаные косы. Было заложено более 500 полнопрофильных почвенных разрезов, из которых отобрано более 2500 образцов почв по горизонтам. Отдельно отбирались образцы гумусового горизонта при мониторинговых исследованиях. Диагностика почв проведена по классификации 1977 г.

Валовое содержание тяжелых металлов (ТМ) Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, а также As анализировалось рентгенфлуоресцентным методом в Почвенном институте им. В.В. Докучаева на приборах ТЕФА-6111 и РеСПЕКТ. Статистическая обработка результатов анализа выполнена в программе Excel.

В работе представлены данные по содержанию элементов только в гумусовых горизонтах почв.

Результаты и обсуждение. Сведения о количестве тяжелых металлов в лесных почвах региона практически отсутствуют. Официальные данные мониторинга ТМ в почвах сельскохозяйственных угодий утверждают, что на обследованных площадях не выявлено превышений ПДК.

Почвенный покров исследуемой территории отличается сложностью и контрастностью, что является результатом пространственной неоднородности рельефа, почвообразующих пород, гидрологических условий и антропогенного изменения. Поэтому необходимо изучать содержание тяжелых металлов с обязательным учетом их генетических и геохимических особенностей. В связи с этим нами выделены несколько групп почв: 1) подзолистые и дерново-подзолистые (альфегумусовые) песчаного и супесчаного состава; 2) буроземы супесчаного состава; 3) дерново-подзолистые суглинистого состава; 4) буроземы легко-среднесуглинистые; 5) дерново-глеевые; 6) болотные низинные осушенные; 7) аллювиальные. Первые четыре группы сформировались в автоморфных и полугидроморфных условиях повышений и склонов (элювиальные и трансэлювиальные элементарные геохимические ландшафты), а пятая и шестая группы – это почвы понижений (локальные аккумулятивные ЭГЛ), седьмая группа – трансупераквальные ЭГЛ малых рек. Выборка по каждой группе почв состояла из 15–30 образцов отдельно для лесных экосистем и агроэкосистем.

Рассмотрим содержание ТМ первого класса опасности в изученных почвах. По нашим данным, содержание валового свинца в гумусовых горизонтах (среднее по всем почвам) – 15,7 мг/кг; в том числе для лесных почв – 20,6 мг/кг, почв сельскохозяйственных угодий – 12,2 мг/кг. Уменьшение количества Pb в почвах агроэкосистем связано с формированием пахотного горизонта (глубокой вспашкой), более низким содержанием гумуса. Превышения ПДК (32 мг/кг) встречено в лесных почвах: а) в группе подзолистых и дерново-подзолистых песчаного и супесчаного состава в 27% от общего количества образцов; б) в буроземах супесчаных в 13% случаев. Максимальное превышение ПДК (в 1,7–2,1 раза) обнаружено в органо-минеральных (А0А1) и перегнойных горизонтах подзолистых и перегнойно-подзолистых глеевых почв. В буроземах ПДК превышен в 1,1 раза. Лесные массивы, прилегающие к старым автодорогам с интенсивным движением (приморское направление) выполняют пылезадерживающую функцию, в результате чего происходит привнос свинца с опадом в почвы. Абсолютное большинство почв сельскохозяйственных угодий, расположенных вне источников техногенного загрязнения, являются незагрязненными, содержание валового свинца в них не превышает ПДК (ОДК).

Содержание валового цинка в гумусовых горизонтах (среднее по всем почвам) – 44,0 мг/кг; в том числе в лесных почвах – 40,0 мг/кг, почвах сельскохозяйственных угодий – 47,9 мг/кг. В профиле песчаных подзолов и дерново-подзолистых почв максимальное накопление цинка (65–96 мг/кг, единично до 373) наблюдается в горизонтах лесной подстилки и органо-минеральных переходных горизонтах А0А1. В группе песчаных и супесчаных почв превышение ОДК (55 мг/кг) встречается в гумусовых горизонтах буроземов (в 9–16 % случаев), но более всего (24% случаев) в высоко окультуренных дерново-подзолистых (альфегумусовых) почвах бывших интенсивных овощных севооборотов. В суглинистых дерново-подзолистых, буроземных и дерново-глеевых почвах не выявлено превышение ОДК. Среди аллювиальных почв только 8,3% образцов суглинистых разновидностей с рН менее 5,5 имеют значения выше ОДК (110 мг/кг).

Количество валового мышьяка в гумусовых горизонтах почв Замландского полуострова (среднее по всем почвам) – 4,65 мг/кг, в том числе в лесных почвах – 4,6 мг/кг, почвах сельскохозяйственных угодий – 4,7 мг/кг. Нами установлено, что фоновое значение As в породах западной части региона равно 4 мг/кг. Поэтому повышенное содержание мышьяка в почвах во многом унаследовано от почвообразующих пород. В гумусовых горизонтах лесных почв обнаруживается тесная корреляция As с содержанием органического вещества ($r = 0,78$). Количество мышьяка возрастает от горизонтов А1, А1А2 автоморфных почв к грубогумусовым горизонтам глееватых и перегнойным горизонтам глеевых почв. Доказано, что As накапливается в железистых и железо-марганцевых новообразованиях, особенно в глееватых и осушенных глеевых почвах. Максимальные количества элемента обнаруживаются в осушенных болотных почвах (в среднем 10,5 мг/кг), особенно в торфах с наличием вивианита (до 28–31 мг/кг).

Ко второму классу опасности относятся такие распространенные ТМ как Cu, Ni, Cr.

Содержание валовой меди в гумусовых горизонтах в среднем 17,0 мг/кг, в том числе в лесных почвах – 16,4 мг/кг, в почвах сельскохозяйственных угодий – 17,6 мг/кг. Максимальные количества обнаружены в органо-минеральных слоях лесных альфегумусовых почв (до 40 мг/кг) и в пахотном горизонте на полях с овощными севооборотами и интенсивной системой удобрений (предусматривающей внесение медных микроудобрений). Эколого-токсикологическая оценка показывает, что абсолютное большинство минеральных почв Замландского полуострова содержит Cu до 33 мг/кг. Даже в суглинистых кислых буроземах под лесом не превышен норматив в 66 мг/кг. Повышенное количество валовой меди выявлено в 10% образцов из выборки болотных низинных осушенных почв.

Количество валового никеля в гумусовых горизонтах в среднем составляет 14,1 мг/кг, в том числе в лесных почвах – 13,5 мг/кг, почвах сельскохозяйственных угодий – 14,6 мг/кг. В песчаных и супесчаных разновидностях вероятность превышения ОДК (20 мг/кг) не более 12%. В суглинистых разновидностях не встретилось почв с превышением ОДК 40 мг/кг (при рН_{KCl} менее 5,5) или 80 мг/кг (при рН_{KCl} более 5,5) в гумусовом горизонте. Высокое содержание (более 40 мг/кг) никеля обнаружено в 30% образцов осушенных болотных низинных почв сельскохозяйственных угодий.

Содержание валового хрома в гумусовых горизонтах (среднее по всем почвам) – 61,2 мг/кг, в том числе в лесных почвах – 57,3 мг/кг, почвах сельскохозяйственных угодий 64,2 мг/кг. Исследования показывают, что в составе пород встречаются образцы с превышением содержания валового Cr 100 мг/кг. Особенно высокая вероятность такого явления (62,5%) в выщелоченных озерно-ледниковых и озерно-морских суглинках и глинах. Также существенен процент (16,7%) превышения в группе моренных валунных песков и супесей. Соответственно, в почвах на таких породах встречаются повышенные количества хрома. Вероятность встречи образцов почв с содержанием хрома более 100 мг/кг составляет: в лесных буроземах песчаных и супесчаных – 6,7%, дерново-глеевых почвах – 12,5%, аллювиальных – около 16% (особенно в условиях узких речных пойм, глубоко врезаемых в холмисто-моренных равнинах с вероятностью привноса делювиальных твердых геохимических стоков), болотных низинных осушенных на сельскохозяйственных угодьях – 20%.

Выводы. 1) установлены средние значения валового содержания тяжелых металлов в гумусовых горизонтах почв западной части Калининградской области. Для Pb, Zn, Cu, Ni, Cr значения не превышают ПДК и могут являться фоновыми для изученной территории;

2) среднее содержание мышьяка выше ПДК, что во многом связано с влиянием почвообразующих пород и концентрацией в железистых и железо-марганцевых почвенных новообразованиях;

3) проведена эколого-токсикологическая оценка с определением частоты встреч образцов с превышением ПДК (ОДК) для каждой из семи групп почв;

4) анализ по генетическим особенностям лесных почв выявил преимущественное накопление ТМ в органо-минеральных и перегнойных горизонтах, что указывает на тесную связь изученных элементов с органическим веществом. Особенно ярко это проявляется в условиях накопления грубого гумуса в подзолах, дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почвах, а также буроземах супесчаного состава;

5) в агроэкосистемах выявлена группа почв овощных севооборотов с интенсивной системой земледелия, в которых отмечается повышенное содержание валовых форм ТМ, что требует постоянного контроля почв и сельскохозяйственной продукции;

б) геоморфологические условия сильно влияют на накопление тяжелых металлов в почвах. Концентрация ТМ и мышьяка отмечается в почвах, аккумулирующих геохимические потоки в ландшафтах (дерново-глеевые, аллювиальные, но особенно болотные низинные осушенные).

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ УПРАВЛЕНИЯ РИСКАМИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ И НАРУШЕНИЙ ИМПАКТНЫХ ЭКОСИСТЕМ

В.Н. Башкин

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пущино;
Газпром ВНИИГАЗ, Москва; bashkin@issp.serpukhov.su*

Введение. Биогеохимия является одной из важных научных дисциплин, и ее бурное развитие наблюдается во многих странах мира. Приоритетные направления развития биогеохимии основаны на представлениях о всеобщности биогеохимических циклов и об их всеохватывающей роли в обмене масс химических элементов между живыми организмами и биосферой, включая ее важнейший компонент - почву. Для количественной параметризации разномасштабных локальных, региональных и глобальных изменений вследствие природных и антропогенных воздействий необходимо количественное понимание и моделирование биогеохимических циклов и это представляется одним из фундаментальных направлений современной науки. При этом изучение фундаментальных механизмов количественной параметризации экосистемных биогеохимических циклов позволяет вычлнить ряд новых направлений развития биогеохимических исследований, на стыке именно фундаментальных и прикладных исследований. Формируется новая область исследований – инженерная биогеохимия, в рамках которой происходит развитие инновационных биогеохимических технологий. Биогеохимические технологии – технологии и технологические процессы, основанные на моделировании, понимании и управлении биогеохимическими циклами. Области применения – добыча полезных ископаемых, производство биотоплива, биогеохимические стандарты, риск-менеджмент [5,7].

Биогеохимические технологии. Рассматривая области применения инновационных биогеохимических технологий, можно выделить следующие.

Технологии направленного управления биогеохимическими циклами. Многие изменения в биогеохимических циклах различных элементов протекают в узких пограничных зонах между природными и антропогенными экосистемами [5]. Громадная вариабельность различных граничных территорий в глобальной биосфере требует объединенных усилий специалистов в области биогеохимии и системной экологии при разработке *технологий направленного управления биогеохимическими циклами* в этих зонах, например, для достижения устойчивого развития предприятий газовой промышленности.

Биогеохимическая технология управления циклами азота и углерода в импактных зонах предприятий газовой промышленности в полярных регионах. Разработка моделей динамики азота и углерода в импактных зонах предприятий газовой промышленности в полярных регионах, позволяет провести анализ динамики и вариабельности параметров биогеохимических циклов азота и углерода в полярных экосистемах при импактном воздействии предприятий газовой промышленности для разработки технологий риск-менеджмента. Это позволит регулировать в этих зонах структуру растительного покрова и сохранять его протекторные свойства для ограничения процессов растепления почвогрунтов в зонах добычи углеводородов (природного газа, газового конденсата, нефти). Эти подходы легли в основу биогеохимической технологии по выбору и применению критериев ретроспективно-прогнозной оценки геоэкологической ситуации на территориях месторождений углеводородного сырья в районах Крайнего Севера, описанной и регламентированной в рамках методических рекомендаций – МР ООО «Газпром добыча Ямбург» [5].

Применение биогеохимических технологий в биотехнологии. По своему определению, биогеохимия, развиваясь на стыке биологии, химии и геологии, имеет дело с оценкой воздействия биологических видов на химию окружающей среды и геохимическое регулирование структуры и функций экосистем. Бурное развитие биотехнологии способствует появлению генетически модифицированных и трансгенных организмов, от микробов и водорослей до высших растений и млекопитающих, которые могут стать в недалеком будущем мощной силой в трансформации геохимических условий в биосфере. Необходимо пересмотреть известный биогеохимический постулат, согласно которому активное воздействие биоты на геохимическую среду и адаптация самой биоты с появлением новых видов происходит очень медленно, на протяжении целых эпох. Появление новых, биотехнологически модифицированных видов со специфическими характеристиками и специфическими потребностями в среде

обитания может значительно быстрее изменять природные биогеохимические циклы многих элементов. Предсказание таких изменений является жизненно важной задачей для современного общества и роль биогеохимических исследований при этом трудно переоценить. С другой стороны, окружающая среда управляет эволюцией живых организмов, в том числе и генетически модифицированных, и это предопределяет *необходимость развития биогеохимических технологий для понимания тесных взаимосвязей между биотехнологией и биогеохимией и, главное, управления ими соответствующими специалистами с соответствующей подготовкой.*

Разработки биогеохимических технологий в процессах производства сырья для получения биотоплива представляется еще одной важной задачей. Производство сырья для биотоплива сопровождается резко выраженной трансформацией биогеохимических циклов многих биофильных элементов как природных, так и сельскохозяйственных ландшафтов, сменой водного и теплового режима. Изменяются и трофические цепи, включая человека как конечного консумента. Понимание механизмов данной трансформации позволит разрабатывать оптимальные биогеохимические технологии для управления экологически оптимальной биопродуктивностью экосистем при выращивании сырья для биотопливной промышленности.

Биогеохимические технологии по управлению геозэкологическими рисками. На основе изложенных выше критериев выполнена разработка *биогеохимических технологий по управлению геозэкологическими рисками* в нефтегазовом комплексе, включая изучение фундаментальных биогеохимических механизмов формирования геозэкологических рисков. При этом под геозэкологическими рисками понимается взаимообусловленное влияние нефтегазовой промышленности на окружающую среду, также как и влияние окружающей среды на функционирование промышленности и здоровье работников. Принимая во внимание чрезвычайно разнообразные природные условия в перспективных и действующих регионах развития нефтегазовой промышленности России (п-ов Ямал, регионы Восточной Сибири, шельфы арктических и северо-восточных морей), необходим учет геозэкологических факторов почвенной, биогеохимической, криологической, седиментационной, геодинамической и геофизической природы. В конечном итоге, развитие данных биогеохимических исследований позволит разрабатывать фундаментальные и прикладные задачи *риск-менеджмента*, включая системный анализ, количественную оценку и управление геозэкологическими и экологическими рисками. Разработана *технология расчета геозэкологических рисков* при разработке газоконденсатных месторождений в полярных регионах [5,6].

Технологии рекультивации нарушенных и загрязненных тундровых почв. Данная технология направлена на сохранение биогеохимической структуры природных тундровых и полярных экосистем с замкнутым циклом биогеохимического круговорота различных биофильных элементов и их депонированием на биогеохимическом барьере большинства зональных почв, как правило, в торфяном горизонте [7]. Это депонирование, как установлено в экспериментальных работах с природными изотопами углерода и азота, происходит в диапазоне от 50 до более 400 лет и поэтому торф, как природный ресурс, является технологически невозобновимым. Защищены патентами РФ [1–4].

Закключение. Таким образом, развитие фундаментальных и прикладных исследований в рамках нового направления – инженерной биогеохимии – позволяет создавать инновационные биогеохимические технологии. Эти технологии основаны на моделировании биогеохимической структуры экосистем и, как следует из приведенных выше примеров, их применение высокоэффективно в импактных зонах газовой и нефтегазовой промышленности. Получен ряд патентов на данные технологии.

Литература

1. Арно О.Б., Арабский А.К., Башкин В.Н., Галиулин Р.В., Галиулина Р.А., Маклюк О.В., Припутина И.В. Патент на изобретение № 2491137. Российская Федерация. Способ контроля эффективности рекультивации нарушенных тундровых почв различного гранулометрического состава посредством анализа активности дегидрогеназы // Изобретения (патенты). М.: ФГБУ ФИПС, 2013. № 24 (1 ч.). С. 141.
2. Арно О.Б., Арабский А.К., Башкин В.Н., Галиулин Р.В. и др. Способ оценки эффективности рекультивации нарушенных тундровых почв посредством внесения местного торфа и гумата калия – Номер патента: 2611165, заявка №2015148112 от 09.11.2015;
3. Арно О.Б., Арабский А.К., Башкин В.Н., Галиулин Р.В. и др. Способ оценки эффективности рекультивации посредством торфа нарушенных тундровых почв с различной полной влагоемкостью – Номер патента: 2611159, заявка №2015123980 от 19.06.2015;
4. Арно О.Б., Арабский А.К., Башкин В.Н., Галиулин Р.В. и др. Способ получения гумата калия из местных торфов Ямала-Ненецкого автономного округа – Номер патента: 2610956, заявка №2015148114 от 09.11.2015
5. Башкин В.Н. Биогеохимия полярных экосистем в зонах влияния газовой промышленности. - М.: Газпром ВНИИГАЗ. 2014. - 301 с.
6. Башкин В.Н., Припутина И.В. Управление экологическими рисками при эмиссии поллютантов. - М.: Газпром ВНИИГАЗ. 2010. - 186 с.

7. Bashkin V.N. (Ed) Biogeochemical technologies for managing pollution in polar ecosystems. - Springer. 2016. - 221 pp.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ ПОЧВ ОБЪЕКТОВ СТРОИТЕЛЬСТВА В САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ

К.Ю. Воробьева

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, Самара;
kseniya-vorobeva-1990@mail.ru*

Охрана окружающей среды, в том числе мониторинг загрязнения в городских и сельских населенных пунктах осуществляется по нескольким направлениям, приоритетность и содержание которых зависят от статуса населенного пункта (крупные, средние, малые города, сельские населенные пункты), развитости и специфики экономической сферы региона, разработанности и востребованности научных подходов к региональному экологическому мониторингу, а также от уровня эколого-правовой культуры субъектов земельных отношений. В этом плане определенной проблемой является недостаточная изученность аккумулятивного влияния химического загрязнения на почвенный покров селитебных зон, слабо развит научный прогноз состояния почв, подвергающихся постоянному техногенному воздействию.

Особенную остроту этим проблемам придает урбанизация, которая часто превращает современные промышленные города в зоны экологических бедствий. Следует отметить, что к настоящему времени необходимость выявления и решения экологических проблем на глобальном, региональном и местном уровнях в целом осознается повсюду.

Особая опасность принадлежит химическому загрязнению природных сред и, прежде всего, почвенного покрова из-за присущих ему аккумулятивных и буферных свойств. В крупных городах техногенное воздействие становится преобладающим над естественными природными факторами почвообразования, что приводит к формированию специфических почв и почвоподобных тел – урбаноземов, обогащенных ксенобиотиками. Негативное влияние химического загрязнения на почвы проявляется также в малых городах и сельских населенных пунктах. В настоящее время очень активную роль в загрязнении почвенного покрова играет автотранспорт, вклад которого часто превышает значимость выбросов промышленных предприятий. В составе автотранспортного загрязнения выявлено более 200 компонентов, среди которых всегда преобладают нефтепродукты и тяжелые металлы.

Большинство процессов, в ходе которых образуется загрязнение тяжелыми металлами, происходят в крупных промышленных городах, но из-за широкого распространения автотранспорта, использования топлива сельскохозяйственной техникой значимые количества могут также поступать в атмосферу и почвы малых населенных пунктов. Разностороннее изучение этих вопросов становится все более актуальным, что определяет важность оценки санитарно-гигиенического состояния почвенного покрова Самарской области.

В современных условиях проблемы рационального использования почв во многих отношениях являются ключевыми. В частности, это очень важно для строительства, добычи полезных ископаемых, организации зон отдыха и многих других видов человеческой деятельности. Оценке качества почв и грунтов урбанизированных территорий придается все большее значение, на ее основе принимаются решения о возможности размещения тех или иных промышленных или культурно-массовых объектов, изменяется стоимость земельных лотов и размещенных на них сооружений.

Целью настоящего исследования является количественная оценка содержания ртути, свинца, цинка, меди, кадмия, мышьяка, никеля, нитратов, нефтепродуктов и уровня pH в почвах селитебной застройки и почвах территорий сельскохозяйственного использования, населенных пунктах Самарской области. Этот аспект важен, так как фоновое загрязнение территорий, отводимых под строительство после ввода объектов в эксплуатацию может негативно влиять на здоровье людей.

Поскольку тип городских земель и характер землепользования являются формирующими факторами развития почв, то целесообразно выделять следующие категории земель: селитебные территории, промышленные территории, земли сельскохозяйственного назначения, земли резерва. К категории селитебных территорий нами были отнесены пробные площади в границах населенных пунктов с населением более 70000 человек (г. Самара, г. Тольятти, г. Чапаевск), пробные площади в населенных пунктах с численностью населения менее 10000 человек (н.п. Новосемейкино, н.п. Сергиевск, н.п. Челно-Вершины Самарской области), к категории земель сельскохозяйственного значения отнесены пробные площади, взятые в Сергиевском (100 км от г.Самары), Богатовском (85 км от г.Самары), Борском (100 км от Самары) районах области.

На территории каждого выбранного объекта строительства, принимаемой за пробную площадь, отбиралось разное количество точечных почвенных проб в зависимости от ее размера. Почвы для ис-

Значения ПДК, ОДК и фоновых концентраций

| | Cd | Pb | Hg | Ni | Zn | Cu | As | Нитраты |
|-----------------------------|------|----|-----|----|-----|-----|-----|---------|
| ПДК, мг/кг ГН 2.1.7.2041-06 | — | 32 | 2,1 | — | — | — | 2,0 | 130 |
| ОДК, мг/кг ГН 2.1.7.2511-09 | 2,0 | — | — | 80 | 220 | 132 | — | — |
| Фоновые концентрации, мг/кг | 0,24 | 20 | 0,2 | 45 | 68 | 25 | 5,6 | — |

следований отбирали из верхнего гумусового горизонта (0,0–0,2 м) с помощью совковой лопаты методом конверта. Исследуемые участки в настоящее время находятся в границах соответствующих населенных пунктов, почвенный покров которых изначально соответствовал природным типам почв (черноземы, серые лесные и аллювиальные дерновые насыщенные почвы), но со временем был кардинально изменен в процессе урбанизации и трансформирован в урбаноземы.

Санитарно-гигиенические исследования образцов почвы на содержание тяжелых металлов, нефтепродуктов и уровня рН были выполнены в аккредитованной испытательной лаборатории с применением общепринятых методик. Предельно допустимые концентрации и фоновые значения определяемых загрязняющих веществ представлены в таблице.

Исследованные нами пробные площади отличаются друг от друга по целому ряду признаков, в частности, по механическому составу почвы, типу водного режима, по специфике использования и степени техногенной трансформации, плотности населения и др. Все эти особенности оказывают существенное влияние на характер накопления загрязняющих веществ в почвах изучаемых пробных площадей.

В г. Самаре и Тольятти отмечается интенсивное хозяйственное и техногенное воздействие на окружающую среду, в г. Чапаевске это воздействие менее выражено, пробные площади в сельской местности испытывают минимальное антропогенное воздействие.

Среди всех исследованных показателей среднее содержание загрязнителей не превысило уровней предельно-допустимых концентраций, однако регионально-фоновый норматив превышен по кадмию, свинцу, цинку, меди, нефтепродуктам.

Анализ результатов эколого-геохимических исследований показал, что на уровень содержания тяжелых металлов и нефтепродуктов в почвах влияют их физико-химические характеристики, в частности гранулометрический состав и рН почвенного раствора. По гранулометрическому составу исследуемые почвы относятся к суглинкам и глинам. Такие почвы обладают большей способностью к аккумуляции загрязнителей. Средний показатель рН на исследуемых пробных площадях колеблется от 7,2 до 8,4, что позволяет отнести изучаемые почвы к слабо- и среднешелочным. Зашелачивание характерно для урбаноземов. Щелочная среда способствует формированию в почвах геохимических барьеров, на которых могут осаждаться и накапливаться многие тяжелые металлы. В ходе исследований было установлено, что содержание загрязняющих химических веществ значительно варьирует даже в пределах одной пробной площади и существенно различается по пробным площадям.

Фоновый показатель содержания свинца (20 мг/кг) слабо превышен в почвах селитебных зон в исторической части г. Самары, в г. Тольятти, в п.г.т. Сергиевск и на территории земель сельскохозяйственного назначения в Сергиевском и Богатовском районах Самарской области. Максимальное среднее содержание (34,1 мг/кг) выявлено в почвах на пробной площади в Богатовском районе.

Среднее содержание меди превысило фоновый показатель (25 мг/кг) на пробных площадях в исторической части г. Самары, в п.г.т. Новосемейкино, в Сергиевском и Богатовском районах Самарской области. Максимальное среднее содержание меди составило 38,5 мг/кг на пробной площади в историческом центре г. Самары. Следует отметить, что фоновый показатель значительно превышен практически во всех локальных почвенных пробах, отобранных на изучаемых пробных площадях. Повышенное содержание меди является характерной чертой для почвенного покрова Самарской области в целом, региональный фоновый показатель по содержанию меди превышает кларк для почв мира и составляет 26,5 мг/кг. Более высокие концентрации меди, выявленные в почвах изучаемых территорий региона, очевидно, связаны с влиянием техногенеза.

Среднее содержание цинка в изучаемых почвах превышает фоновый показатель (68 мг/кг) на пробной площади в исторической части г. Самара, в Сергиевском и Богатовском районах г. Самара. Его максимальное среднее содержание составило 104,5 мг/кг на пробной площади в Богатовском районе Самарской области.

Среднее содержание кадмия превысило фоновый показатель (0,24 мг/кг) на пробных площадях в исторической части г. Самары, в г. Тольятти, в с.п. Сергиевск, с.п. в Челно-Вершины, в Сергиевском и Богатовском районах Самарской области. Максимальное содержание кадмия выявлено в г. Тольятти – 1,9 мг/кг.

Региональный норматив по содержанию нефтепродуктов (180 мг/кг) был превышен в два–пять раз на пробных площадях в историческом центре г. Самары, в г. Чапаевск, в п.г.т. Новосемейкино, в

п.г.т. Сергиевск. В почвах конкретных пунктов отбора проб содержание нефтепродуктов существенно различалось и достигало максимума в 756 мг/кг на пробной площади, обследованной в г. Самара. Значительное загрязнение почв нефтепродуктами связано развитием нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей области в г. Самара и многолетним воздействием техногенных процессов, связанных с производством. На повышенное содержание нефтепродуктов в почвах сельскохозяйственных угодий влияет автотранспортная составляющая, а также использование сельскохозяйственной техники на данных территориях.

Известно, что высокое содержание нефтепродуктов и трудноокисляемых веществ в городских почвах усиливает процессы их деградации и снижает санитарно-гигиенические функции почвенного покрова. Изменяется соотношение и биологическое разнообразие микробных сообществ в почве, нарушаются процессы ее самоочищения, возрастает степень ее токсикологической опасности.

В ходе исследования были рассчитаны суммарные индексы загрязнения почв (Z_c), которые для всех пробных площадей не превышают 16 единиц, что может свидетельствовать об удовлетворительном эколого-геохимическом состоянии почвенного покрова рассматриваемых территорий строительства в Самарской области по исследуемым параметрам.

Известно, что высокое содержание нефтепродуктов и трудно окисляемых веществ в городских почвах усиливает процессы их деградации и ухудшает санитарно-гигиенические характеристики. Изменяется соотношение и биологическое разнообразие микробных сообществ в почве, нарушаются процессы ее самоочищения, возрастает степень токсикологической опасности. Исследование почвенного покрова территорий населенных пунктов различного статуса, отводимых в Самарской области под строительство разного назначения, показало, что в основном уровень их загрязнения нефтепродуктами не превышает установленных федеральных и региональных норм. В определенной степени он зависит от давности освоения и интенсивности хозяйственной деятельности на данных территориях. Определенную озабоченность может вызывать тот факт, что даже на чистых территориях существуют локальные сильно загрязненные участки, возникновение которых может быть связано с местным выбросом загрязнителей в ходе утечки топлива от автотранспорта или при осуществлении технологических процессов на производстве.

Концентрация всех остальных изученных нами загрязнителей не превысила предельно допустимых и фоновых показателей, принятых для Самарской области.

В силу природных и техногенных особенностей, атмосферные осадки в степных ландшафтах менее обогащены тяжелыми металлами, но развитая здесь ветровая эрозия почв, полого-увалистый рельеф способствуют значительному переносу геохимического материала через атмосферу в северном и Северо-Восточном направлениях лесостепи. Таким образом, атмосфера является постоянным источником поступления металлов и их перераспределения в лесостепных и степных ландшафтах Самарской области.

САНИТАРНО-БАКТЕРИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЧВ ОБЪЕКТОВ СТРОИТЕЛЬСТВА В САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ

К.Ю. Воробьева, Н.В. Прохорова

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, Самара;
kseniya-vorobeva-1990@mail.ru*

Самарская область является одним из крупнейших промышленных и сельскохозяйственных регионов Российской Федерации, характеризующимся высокой степенью урбанизации. Разноплановая экономическая активность Самарской области во многом определяет ее экологические проблемы, одна из которых - деградация почвенного покрова урбанизированных территорий, проявляющаяся в снижении плодородия почв, а также в их химическом и биологическом загрязнении. Региональный мониторинг химического загрязнения почвенного покрова городов осуществляется достаточно активно, но доступных данных об их санитарно-эпидемиологическом состоянии крайне мало. Это обстоятельство и определило актуальность данного исследования, в ходе которого были проанализированы причины загрязнения городских и сельскохозяйственных почв микробиологическими загрязнителями и их последствия. Проведена количественная оценка содержания лактозоположительных кишечных простейших, энтерококка, патогенных кишечных простейших для почв селитебной зоны и сельскохозяйственных земель в Самарской области, отводимых под строительство объектов различного назначения. Определена степень санитарно-эпидемиологической опасности почв на обозначенных территориях.

В соответствии с положениями «Санитарно-эпидемиологических требований к качеству почвы СанПиН 2.1.7.1287-03», почвы и грунты населенных мест могут быть разделены на следующие категории по уровню загрязнения: чистые, умеренно опасные, опасные, чрезвычайно опасные.

Целью нашего исследования являлась количественная оценка санитарно-бактериологического загрязнения почв селитебной зоны урбанизированных территорий и почв сельскохозяйственных ландшафтов в Самарской области, отводимых под строительство.

Поскольку тип городских земель и характер землепользования являются формирующими факторами развития и экологического состояния почв, то целесообразно выделять следующие категории земель: селитебные территории, промышленные территории, земли сельскохозяйственного назначения, земли резерва. К категории селитебных территорий нами были отнесены пробные площади в границах населенных пунктов с населением более 70000 человек (г. Самара, г. Тольятти, г. Чапаевск) и пробные площади в населенных пунктах с численностью населения менее 10000 человек (н.п. Новосемейкино, н.п. Сергиевск, н.п. Челно-Вершины Самарской области). Категория земель сельскохозяйственного назначения была представлена пробными площадями в Сергиевском (100 км от г. Самары), Богатовском (85 км от г. Самары) и Борском (100 км от г. Самары) районах области. Каждая из изученных нами пробных площадей представляет собой территорию планируемой застройки.

Исследования проводились в 2012–2016 гг. На территории каждого выбранного объекта, принимаемой за пробную площадь, отбиралось разное количество точечных почвенных проб в зависимости от ее размера. Почвы для исследований отбирали из верхнего гумусового горизонта (0,0–0,2 м) методом конверта. Исследуемые участки в настоящее время находятся в границах соответствующих населенных пунктов, почвенный покров которых изначально соответствовал природным типам почв (черноземы, серые лесные и аллювиальные дерновые насыщенные почвы), но со временем был кардинально изменен в процессе урбанизации и трансформирован в урбаноземы.

Санитарно-бактериологические исследования на присутствие лактозоположительных кишечных простейших, энтерококка и патогенных микроорганизмов выполнялись в аккредитованном «Центре гигиены и эпидемиологии в Самарской области» с применением общепринятых методик. В ходе исследований определялось количество колониеобразующих единиц (КОЕ) на грамм почвы.

Почвы исследованных нами пробных площадей отличались по целому ряду признаков, в частности, по механическому составу, типу водного режима, по специфике использования, степени техногенной трансформации и др. Все эти особенности оказывают существенное влияние на характер накопления загрязняющих веществ и развитие патогенной почвенной биоты в почвах изучаемых территорий.

Согласно результатам проведенных исследований, наибольшее загрязнение лактозоположительными кишечными простейшими обнаружено в селитебной зоне крупных городов: в исторической части г. Самары и в центре г. Тольятти. В историческом центре г. Самары исследования проводились в течении трех лет в границах территории, отведенной под плановую реконструкцию частной застройки, в первый год было отобрано 18 объединенных проб почвы, средний уровень загрязнения которых составил от 100 до 1000 КОЕ/г, что позволяет отнести данные почвы к категории «опасные». При повторном отборе в следующие два года результаты анализов также выявили опасный уровень загрязнения почв. На пробной площади в городе Тольятти по среднему содержанию лактозоположительных кишечных простейших (100–1000 КОЕ/г) также был выявлен опасный уровень загрязнения. В г. Чапаевск в 2014 и 2016 гг. был выявлен умеренно опасный и опасный уровень загрязнения соответственно. При анализе проб с пробных площадей на объектах строительства в населенных пунктах с численностью населения менее 10000 человек (н.п. Новосемейкино, н.п. Сергиевск, н.п. Челно-Вершины) среднее содержание лактозоположительных кишечных простейших было составило 10–100 КОЕ/г, данные территории были отнесены к умеренно-опасной категории загрязнения. При обследовании пробных площадей, заложенных нами на территориях сельскохозяйственного назначения в Сергиевском, Богатовском и Борском районах Самарской области средний уровень загрязнения составил 0–10 КОЕ/г, что позволяет отнести данные почвы к категории «чистые». Значимое загрязнение лактозоположительными кишечными простейшими свидетельствует о свежем фекальном загрязнении почвы из-за неудовлетворительной санитарно-гигиенической обстановки на исследуемой территории.

Опасные уровни среднего содержания энтерококка в почве (100–1000 КОЕ/г) были выявлены на пробных площадях в селитебной зоне г. Тольятти и в Сергиевском муниципальном районе на землях сельскохозяйственного назначения. На пробной площади в Сергиевском районе (ближайший н.п. – с.п. Калиновка) исследования проводились в течении трех лет (2012, 2015, 2016 гг.), превышение норматива по содержанию энтерококка в почве было выявлено только в 2016 г. Это могло быть связано с внесением органических удобрений, повышением количества нитратов в почвах сельскохозяйственных угодий, что зачастую вызывает бурное развитие микробиоты почвы, в том числе и патогенной. Умеренно опасный уровень загрязнения почв энтерококком (10–100 КОЕ/г) был выявлен на пробной площади в г. Чапаевске в 2014 и в 2016 гг. На остальных пробных площадях, изученных в рамках данного исследования, среднее содержание энтерококка находилось в пределах 0–10 КОЕ/г, поэтому данные территории были отнесены к категории «чистые».

Загрязнение патогенными микроорганизмами было выявлено только на двух из десяти исследуемых пробных площадей. В исторической части г.Самары в 5% отобранных проб обнаружено содержание патогенных микроорганизмов, в г. Тольятти в двух пробах обнаружены микроорганизмы рода *Salmonella*.

Таким образом, степень загрязнения селитебных территорий, как правило, зависит от давности освоения и интенсивности хозяйственной деятельности на них. Наличие сильно загрязненных участков может быть связано с отсутствием организованных мест для выгула домашних животных, ростом численности бродячих животных, несанкционированными свалками бытовых отходов, недостаточным количеством общественных туалетов. До опасных уровней обогащены лактозоположительными кишечными простейшими, энтерококком и патогенными микроорганизмами почвы крупных промышленных и культурных центров Самарско-Тольяттинской агломерации, которые испытывают избыточную антропогенную нагрузку. Наличие патогенных микроорганизмов на территориях сельхозугодий может объясняться внесением органических удобрений, которое способствует активному развитию почвенной биоты.

БИОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Р.В. Галиулин*, В.Н. Башкин**

**Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Пуццоно; galiulin-rauf@rambler.ru*

***Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пуццоно;
bashkin@issp.serpukhov.su*

Известно, что загрязнение почв тяжелыми металлами, т.е. большой группой химических элементов (в количестве >40) с атомной единицей массы (а.е.м., >50) происходит главным образом через газопылевые выбросы при высокотемпературных технологических процессах (сжигании нефти, нефтяного попутного газа, бензина, дизельного и котельного топлива и угля, в металлургии и при обжиге цементного сырья). Тяжелые металлы, попадающие в воздушную среду газопылевыми выбросами, путем седиментации и атмосферными осадками осаждаются на земную поверхность, накапливаются и загрязняют почвы. Результаты исследований [Корчина, Корчин, 2011], проведенных в Ханты-Мансийском автономном округе, показали, что влияние буровых установок на загрязнение почв тяжелыми металлами сказывается в радиусе более 2 км. Свинец, кадмий и другие элементы, содержащиеся в выхлопных газах дизельных приводов буровых установок, а также в саже, образующейся при сжигании попутного нефтяного газа на факельных установках, оседают на почву. Риск загрязнения почв тяжелыми металлами состоит в том, что эти вещества по звеньям различных трофических цепей (почва-вода, почва-вода-животное, почва-растение, почва-растение-животное) могут поступать в организм человека, что чревато тяжелыми последствиями для его здоровья. Так по данным [Лавриненко, Лавриненко, 1998], накопление никеля, марганца, свинца, кадмия, кобальта было отмечено в биомассе важного кормового растения тундровой зоны северолюбке рыжеватой (*Arctophila fulva*), хорошо поедаемой оленями, гусями и утками, идущими в пищу местного населения. Не менее опасным является пребывание человека на территории, которая подвергается хроническому воздействию газопылевых выбросов, содержащих тяжелые металлы. В этом случае основным органом-мишенью для тяжелых металлов являются органы дыхания, что приводит к образованию в них злокачественных опухолей.

Цель данной работы состояла в представлении способа индикации, посредством анализа активности фермента дегидрогеназы, хронического и аварийного загрязнения почв тяжелыми металлами, происходящего через газопылевые выбросы при высокотемпературных технологических процессах.

Технически, задача индикации хронического и аварийного загрязнения почв тяжелыми металлами решалась в два этапа. На первом этапе, на исследуемой территории по картосхеме крупного масштаба (М 1:200000 и крупнее) выделяют первый типичный участок без явного источника эмиссии тяжелых металлов, а второй типичный участок – с наличием источника эмиссии тяжелых металлов. На втором этапе, на участках отбирают усредненные образцы почвы № 1 и № 2 и определяют в них спектрофотометрическим методом активность дегидрогеназы – фермента, катализирующего реакции дегидрирования (отщепления водорода) органических веществ (углеводов, спиртов и кислот), поступающих с растительными остатками в почву. Результаты биохимического анализа позволяют судить о хроническом или аварийном загрязнении почв тяжелыми металлами. Так, факт хронического загрязнения почв тяжелыми металлами выявляется, когда активность дегидрогеназы статистически достоверно выше в образце № 2, чем в образце № 1, а факт аварийного загрязнения почвы, когда активность дегидрогеназы, статистически достоверно ниже в образце № 2, чем в образце № 1.

Феномен хронического загрязнения почв тяжелыми металлами объясняется адаптацией к загрязнению микроорганизмов, продуцирующих фермент дегидрогеназу, что происходит путем естествен-

ного отбора резистентных к тяжелым металлам форм микроорганизмов, снижения токсичности тяжелых металлов путем их сорбции клеточными оболочками микроорганизмов или восстановления микроорганизмами ионов тяжелых металлов до элементарной металлической формы. Более того, свойство резистентности микроорганизмов к тяжелым металлам не утрачивается, т.е. данное свойство генетически передается от одной генерации микроорганизмов к другой генерации.

Феномен аварийного загрязнения почв тяжелыми металлами объясняется «шоковым» эффектом залпового аварийного газопылевого выброса тяжелых металлов на микроорганизмы почвы в результате их седиментации и поступления с атмосферными осадками. «Шоковый» эффект выражается в прямом ингибировании каталитической активности дегидрогеназы и задержке продуцирования данного фермента микроорганизмами вследствие подавления их роста и размножения под действием смеси различных тяжелых металлов, что представляет собой средний арифметический результат ингибирующего действия веществ, составляющих данную смесь.

Рассматриваемый способ индикации акцентирует основное внимание на установлении факта хронического или аварийного загрязнения почв тяжелыми металлами в концентрациях, не вызывающих их химическую стерилизацию, ведущую к уничтожению почвенной «живой фазы» (флоры, фауны), что позволяет почве с течением времени в результате процессов самоочищения (миграции, сорбции, трансформации тяжелых металлов) вернуться в изначальное функциональное состояние, т.е. к статусу до аварийного загрязнения.

В результате применения данного способа индикации нами было установлено, что на территории с локализацией объекта металлургии активность дегидрогеназы в почве участка с явным источником эмиссии тяжелых металлов (меди, никеля, свинца) оказалась на 65% выше, чем в почве участка без явных источников эмиссии тяжелых металлов. Это свидетельствует о факте хронического загрязнения почвы участка с явным источником эмиссии тяжелых металлов, которое выражалось в повышении содержания меди, никеля и свинца, соответственно, в 2,3, 1,8 и 4,5 раза по сравнению с почвой участка без явного источника эмиссии тяжелых металлов. Последующие наблюдения показали, что спустя некоторое время активность дегидрогеназы в почве участка с явным источником эмиссии тяжелых металлов оказалась ниже на 50% относительно почвы участка без явного источника эмиссии тяжелых металлов, как следствие аварийного выброса последних в результате непредвиденного отключения фильтров газопылевой очистки объекта металлургии. При этом аварийное загрязнение почвы участка с явным источником эмиссии тяжелых металлов выражалось в повышении содержания меди, никеля и свинца, соответственно, в 16,6, 12,0 и 37,9 раз по сравнению с почвой участка без явного источника эмиссии тяжелых металлов.

Данный способ индикации позволяет оперативно диагностировать хроническое и аварийное загрязнение почв тяжелыми металлами, происходящее через газопылевые выбросы при высокотемпературных процессах, и повысить точность и качество экспертизы геоэкологической ситуации с целью принятия необходимых профилактических и ремедиационных мер. К числу первых мер следует отнести оперативное предупреждение населения о неблагоприятной геоэкологической ситуации в данной местности, к числу последующих мер следует отнести безотлагательное проведение ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами выше предельно допустимых концентраций, с использованием наиболее приемлемых способов.

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНОСТИ НА УЧАСТКАХ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЛМЫКИИ¹

Ц.Д. Даваева, Е.Н. Бамбаева, О.С. Сангаджиева, Л.Х. Сангаджиева

Калмыцкий государственный университет им. Б.Б. Городовикова, Элиста; shagan_d@mail.ru

Прогноз изменения окружающей среды на юго-востоке Республики Калмыкия (РК) на территории Северо-Западного Прикаспия осуществлен в двух направлениях, в основе которых лежит экосистемный подход. Первое направление экологического прогнозирования состояния природных комплексов основано на изучении естественных динамических процессов в экосистемах, изменяющихся под действием абиотических и биотических факторов, независимо от функционирования месторождений. Второе направление моделирует ситуацию развития природных комплексов во времени при интенсивном развитии нефтедобывающего комплекса (НДК) в штатном режиме работы, а также основывается на изучении ответных реакций экосистем на загрязнение окружающей среды в случае аварийных ситуаций.

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-05-00916.

В ходе проведения интегрированного экологического мониторинга отмечено, что в пределах юго-востока РК и на сопредельных территориях преобладают степные и полупустынные биотопы [1,3]. Значительная часть исследуемой территории, занятая ранее под пастбища (объект 3) и возделывание зерновых культур (объект 1), выведена из сельскохозяйственного оборота и находится на различных стадиях пастбищной и залежной демулационной сукцессии. В общем виде процесс восстановления степной растительности на пастбищных и залежных участках территории Черных Земель (объекты 1, 3) можно представить в виде нескольких основных схем, выполненных на примере суглинистых светло-каштановых почв, которые составляют основу почвенного покрова РК [1,3,4].

В проектную эксплуатацию нефтедобывающего комплекса юго-востока Калмыкии внедрена программа интегрированного экологического мониторинга, включающая организацию стационарных пунктов контроля за состоянием почв и биологических проб, анализ фонового состояния биоты, эколого-аналитический мониторинг почв с использованием физико-химических методов.

Территория Черноземельского района Республики Калмыкия расположена в восточной зоне, характеризуется специфическими агроклиматическими условиями и почвенным покровом. Общая площадь территории района на 1 января 2016 года равна 1419,168 тыс.га или 19% территории республики. Это одна из самых крупных по площади административно-территориальных составляющих республики [1,5].

В Черноземельском районе площадь земель, используемых землепользователями, занимающимися сельскохозяйственным производством, составляет 65,8% от площади района. Сельскохозяйственные предприятия владеют 67% земельных угодий, на долю крестьянских (фермерских) хозяйств приходится 7,1%. В структуре земельных угодий в силу агроклиматических условий и сельскохозяйственной специализации района кормовые угодья занимают 99,5%, тогда как в целом по республике этот показатель несколько ниже (83,8%).

Довольно весомый вклад Черноземельского района в экономику Республики вносит сельскохозяйственное производство: удельный вес валовой продукции сельского хозяйства в объеме сельхозпродукции по республике составляет 8,4%. В настоящее время удельный вес района в республике по площади сельскохозяйственных угодий, находящихся в пользовании хозяйств всех форм собственности, составляет 22,1% (в 1998г. этот показатель был равен 18,7%) [1,5,6].

В течение последних лет положение в агропромышленном комплексе Черноземельского района сохраняет тенденцию стабильного роста численности поголовья сельскохозяйственных животных, увеличения производства продукции, повышения уровня рентабельности сельскохозяйственного производства. Такая динамика прослеживается в хозяйствах всех форм собственности. Агропромышленный комплекс района представляют 9 сельскохозяйственных предприятий: 6 СПК и 3 ГУПа. Кроме того, на территории района зарегистрировано 95 КФХ и 52 ЛПХ.

Территория нефтепровода КТК расположена в Центрально-Черноземельской песчаной равнине. Район песчаной равнины характеризуется бугристой поверхностью, относится к южной песчаной равнине и отличается безводностью и бессточностью. Растительный покров характеризуется преобладанием полукустарничков рода полынь, засухоустойчивыми и солевыносливыми растениями, значительной комплексностью и резкими колебаниями урожайности в зависимости от климатических условий года.

В соответствии с техническим заданием на выполнение работ проведены следующие виды наблюдений: видовое разнообразие и типологический состав пастбищных угодий; продуктивность основных фитоценозов. По результатам геоботанического обследования выявлено 24 типа и модификаций природных кормовых угодий. Для северо-восточной части территории от НПС «Комсомольская» на протяжении 31 км характерны растительные комплексы из белопольных, белопольно-злаковых сообществ на бурых почвах, закрепленных и развеваемых песках.

За период исследования 2015–2017 гг. отмечен процесс восстановления первичных степных ценозов на Черных Землях. Это подтверждается увеличением видового разнообразия флористического и фаунистического спектров, а также выявленными типично степными видами растений – *Stipa capillata*, *Agropyron pectiniforme*, *Festuca sulcata*, *Verbascum phoeniceum*, *Berteroa incana*, *Gypsophila paniculata*. Для оценки возможного негативного промышленного влияния нефтедобывающего комплекса на окружающую среду выделены 4 растительные ассоциации-биоиндикаторы: полынь горькая (объект 1), овсяница желобчатая (объект 3), типчаково-ковыльная (объект 4) и ковыль Лесинга (объект 5), которые в отличие от отдельных видов растений являются наиболее информативными, чувствительными, динамичными биоиндикаторами состояния окружающей среды.

Анализ лимитирующих факторов техногенного воздействия НДК на окружающую среду показал, что одним из наиболее опасных и самых распространенных загрязнителей природной среды при функционировании нефтегазодобывающих объектов является сырая нефть и нефтепродукты [2,5].

Для прогностического моделирования динамики состояния основных биотопов исследуемой территории НДК в случае аварийного нефтяного загрязнения весьма важным является внедренный экологический мониторинг фонового состояния растительного покрова, который дает представление о

составе растительных группировок и возможном запасе семян на исследуемой территории [2,5]. В случае аварийного нефтяного загрязнения территории НДК основной поток нефти может причинить ущерб территории, на которой расположены биотопы бурьянистой залежи (объект 1), ползающих насаждений (объект 2), участок пастбищной демулационной сукцессии (объект 3), так как общий рельеф исследуемой территории имеет естественный уклон в сторону их расположения. Участки целинной типчаково-ковыльной степи (объект 4), расположенные в 3,5 км от эксплуатируемых нефтяных скважин, не будут подвержены прямому техногенному воздействию в связи с возвышенностью данной территории и, в свою очередь, будут выполнять роль резервного семенного фонда. Участки целинной ковыльно-разнотравной степи (объект 5) и пойменные участки (объект 6) также не будут затронуты аварийными разливами нефти в связи с их достаточной удаленностью (25 км) от эксплуатируемых нефтяных скважин.

Растительный покров обследованной территории, в основном, образуют белополынные, однолетниково-белополынные сообщества в комплексе с белополынно-ковыльными, однолетниково-ковыльными и однолетниковыми группировками на бурых полупустынных супесчаных и песчаных почвах разной степени эродированности. Основу травостоя составляет полынь Лерхе. Проективное покрытие белополынных 30–35%, высота травостоя 15–20 см. Урожайность составляет 4,8 ц/га сухой поедаемой массы

Флора модельных площадок в основных биотопах исследуемой территории включает 58 видов сосудистых растений, относящихся к 35 родам и 37 семействам, из которых 11 видов занесены в Красные книги Калмыкии и России [4,5]. В таксономическом спектре ведущее место занимают семейства Asteraceae, Poaceae, Rosaceae, Fabaceae, Lamiaceae и Brassicaceae. Растения данной территории представлены 5 биоморфами: гемикриптофитами (27,3–53%), хамефитами (25,8–40,5%), фанерофитами (5,4–19,7%), криптофитами (5,8–21,2%) и терофитами (3,2–15,4%). Среди гидротипических групп доминирующими являются ксерофиты (51,5%), далее следуют ксеромезофиты (21,4%), мезоксерофиты (16,2%) и мезофиты (11,3%).

Установлено, что для почв месторождений характерно хлоридно-сульфатное и сульфатное засоление: содержание гумуса колеблется от 0,2 до 3,4%. Пространственное ограничение хозяйственной деятельности в пределах санитарно-защитной зоны месторождения способствует восстановлению степной растительности, что приводит к увеличению видового разнообразия, пространственного размещения и численности популяций животных. Биоиндикационное преимущество принадлежит типично степным видам растений (*Stipa capillata*, *Agropyron pectiniforme*, *Festuca sulcata*, *Verbascum phoeniceum* и др.) и животных (*Acanthaclisis occitanica*, *Myrmecaelurus trigrammus*, *Decticus verrucivorus*, *Selagia argyrella*, *Protorebia afra*, *Lycaena amanda*, *Ellobius talpinu* и др.), а также растительным ассоциациям полыни горькой, овсяницы желобчатой, ковыля днепровского и типчаково-ковыльной.

Нижняя половина трассы нефтепровода отличается сочетанием растительных комплексов на бурых супесчаных и луговых солончаковых почвах. Травостой однолетниково-солончаково-полынных растительных сообществ образованы растениями пустынно-лугового типа с участием мезофитного злака пырея ползучего. Доминант травостоя – полынь сантонинная. Разнотравье представлено кермеком Гмелина, кермеком кустарниковым, кермеком каспийским, лебедой стебельчатой, горцем ложнопесчаным. Проективное покрытие травостоя 40–45%, высота растений до 35 см. Продуктивность пастбищ 4,0 ц/га. Образуют растительные комплексы с однолетниковыми сообществами. В небольших понижениях, встречающихся на выровненных участках, произрастают пырейные, злаково-бескильничевые фитоценозы с продуктивностью 5,6 ц/га. В травостое доминирует пырей ползучий, иногда с участием бескильничьи расставленной. Из сопутствующих видов встречаются полынь сантонийская, кермеки Гмелина и каспийский. Реже встречаются кустарники тамариксы многоветвистый и рыхлый. Проективное покрытие травостоя 40%, высота растений до 70 см. Урожайность 5,6 ц/га. Однолетне-солянковые фитоценозы на луговых солончаковых почвах пониженных равнин, в основном, сложены петросимонией супротивнолистной. Урожайность составляет 1,8 ц/га сухой поедаемой массы.

Выводы. 1. Проведенные исследования показали, что на пастбищных и залежных участках НДК юго-востока Калмыкии на территории Северо-Западного Прикаспия идет процесс восстановления степной растительности, чему способствует пространственное ограничение хозяйственной деятельности (запрет выпаса сельскохозяйственных животных и возделывания зерновых культур), а также анемохорное переселение видов растений с близ находящихся целинных участков степи. Видовое разнообразие усиливается в направлении от простых сообществ ранних стадий естественных сукцессии до богатых видами более поздних стадий, что коррелирует с увеличением видового разнообразия, пространственного размещения и численности популяций животных исследуемой территории НДК. В случае аварийного нефтяного загрязнения процесс демулации растительного покрова будет идти по общей схеме восстановления степных ценозов, скорость которого зависит от степени нефтяного за-

грязнения, запаса семенного фонда, возможности заноса семян с целинных участков, способности их закрепления и прорастания на потенциально техногенных участках.

2. Растительные ресурсы обследованной территории используются как пастбища. Характерной особенностью обследованной территории является ее склонность к развеиванию при любых незначительных нарушениях естественного почвенно-растительного покрова. Естественные сообщества насыщаются рудеральными растениями, нарушенная территория не способна к процессам самовозобновления. Необходимо регулирование антропогенного воздействия на природную среду для предотвращения развеивания песчаных почв и восстановление нарушенных угодий посевом многолетних трав районированных сортов. К таковым относятся пырей, прутняк, житняк.

3. Фитоценозы обследованной территории характеризуются низкой видовой насыщенностью. Зафиксировано 55 видов высших растений, представленных 51 родом и 20 семействами. Богаты видами семейства Мятликовые – 11 видов, Маревые, Капустные, Астровые – по 8 видов. Наибольшее число видов относится к травянистым многолетним и однолетним растениям. Большинство однолетних растений относится к эфемерам. По обилию в растительном покрове главенствуют полкустарнички рода полынь и эфемеры. К ценозообразующим видам относятся полынь Лерхе, ковыль волосовидный, житняк сибирский, мятлик луковичный и др. Растительные ресурсы представлены, в основном, кормовыми растениями и используются в качестве пастбищных угодий. Промышленная заготовка лекарственных трав на данной территории не ведется.

4. Учитывая проведенные исследования флористического состава потенциально подверженных техногенному воздействию объектов 1, 2 и 3, можно предположить, что при незначительном загрязнении нефтью будут возобновляться многолетние растения, преимущественно хамефиты, более устойчивые к нефтяному загрязнению, чем гемикриптофиты, криптофиты и терофиты, образуя многовидовые растительные группировки бурьянистого характера, которые предположительно через четыре-шесть лет восстановления сменяются корневищной стадией с преобладанием житняка сибирского (*Agropyron sibiricum*), костра безостого (*Bromus inermis*). По мере уплотнения субстрата в первую очередь выпадают бурьяны, затем житняки. Увеличение свободной поверхности, улучшение освещения, накопление гумуса в верхнем почвенном горизонте способствуют поселению и разрастанию рыхлодерновинных злаков, а также видов семейства бобовых (*Fabaceae*), обеспечивающих азотом рыхлокустовые злаки и ксерофитное разнотравье.

5. Разработано прогностическое моделирование динамики состояния природных экосистем санитарно-защитной зоны и сопредельной с месторождением территории, определяемое цикличностью естественных сукцессионных процессов и их техногенной трансформации в случае аварийных ситуаций, позволяющее своевременно и обоснованно принимать решения по сохранению и восстановлению биоразнообразия.

Литература

1. Бакинова Т.И. Почвы Калмыкии. - Элиста: АПП Джангр, 1996. - 120 с.
2. Глазовская М.А. Геохимические основы типологии и методики исследований природных ландшафтов. -М.: МГУ. 1964. - 230 с.
3. Дурдусов С.Д., Зулаев М.С., Кулик К.Н., Петров В.И., Хегай В.Е. Фитомелиоративная реконструкция и адаптивное освоение Черных земель. - Элиста: Джангр, 2001. - 120 с.
4. Зонн И.С., Неронова В.М. Биота и природная среда Калмыкии. - Элиста, 2005. – 150 с.
5. Сангаджиева Л.Х. Микроэлементы в ландшафтах Калмыкии и биогеохимическое районирование ее территории. – Элиста: АПП Джангр, 2004.- 119с.
6. Ташнинова Л.Н. Охрана почв Калмыкии//Сб. научных трудов, вып.1. Элиста, АПП Джангр, 1996. С.23-35.

МОНИТОРИНГОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОЧВ В РАЗНЫХ РЕГИОНАХ КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Е.В. Евстафьева*, **Н.А. Сологуб****, **О.М. Абляимов***, **А.М. Богданова***,
А.В. Паршинцев***, **В.А. Лапченко******

*КФУ им. В.И.Вернадского, Медицинская академия им.С.И. Георгиевского, Симферополь, Крым;
e.evstafeva@mail.ru

**Министерство экологии и природных ресурсов Республики Крым, Симферополь, Крым

***Управление делами Президента Российской Федерации, Комплекс «Крым», Филиал «Крымский природный заповедник», Алушта, Крым

****Карадагская научная станция им. Т.И. Вяземского – природный заповедник РАН, Курортное, Крым

Введение. Почвы Крымского полуострова характеризуются высоким разнообразием, обуславливающим разную устойчивость (буферные свойства) к техногенному загрязнению. Учитывая возраста-

ющую в результате интенсивного развития полуострова антропогенную нагрузку на ограниченное в географическом отношении пространство, его геополитическую роль и курортно-рекреационное значение, на данной территории особенно необходимо взвешенное научно обоснованное планирование территориального развития полуострова с использованием передовых подходов к оценке экологической ситуации и экологическому нормированию техногенного воздействия. С этой целью, помимо традиционной оценки загрязнения почв посредством сравнений валового содержания металла с ПДК, использовали предложенный Конвенцией о трансграничных переносах атмосферных загрязнителей (LRTAP) метод расчета критических нагрузок (КН) на почву и определения их превышений.

Объекты и методы исследований. В докладе представлены результаты многолетних наблюдений (2004–2017 г.г.) за содержанием тяжелых металлов (ТМ) в почвах разных категорий (граничащих с автомагистралями, парковых зон городов, сельхозугодий, заповедных территорий) и в разных регионах полуострова. Они являются обобщением официальных данных экологического мониторинга, проводимого Республиканским комитетом, а с 2014 г. – Министерством экологии и природных ресурсов Республики Крым, и данных совместных исследований отдела медико-экологического мониторинга Медицинской академии Крымского Федерального университета с коллективом природных заповедников Республики Крым. Данные Министерства экологии по содержанию тяжелых металлов в почвах получены в экоаналитической лаборатории ГАУ РК «ЦЛАТИ» методом атомно-абсорбционного анализа на спектрофотометре Contr AA 700. Предварительная подготовка почвы и последующий анализ проводились в соответствии с ПНД А 16.1:2.2:2.3:3.36-2002 и ПНД Ф 14.1:2:4.214-06. Содержание металлов в почвенных образцах, полученных в результате собственных полевых исследований, определяли на рентгенфлуоресцентном спектрометре «Спектроскан Макс-GV» в лаборатории кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов Академии биологии и биотехнологии им. Д.И. Иванковского Южного федерального университета. Предварительную подготовку почвы для проведения анализа проводили в соответствии с ГОСТ 29269–91.

В почвенных пробах определяли валовое содержание ТМ первого класса опасности (As, Pb, Zn), второго класса опасности (Cu, Ni, Co, Cr) и третьего класса опасности (V, Sr).

Для оценки превышений КН проводили полевые исследования по сбору осадков и определению в них концентрации металлов с последующим расчетом фактической нагрузки ТМ на гектар почвы в год и сравнения ее с рассчитанной ранее КН.

Обсуждение результатов. Обобщение и анализ полученных данных позволили оценить экологическую ситуацию в отношении загрязнения почв тяжелыми металлами, ее временную изменчивость, а также сравнить информативность и объективность разных подходов к ее изучению.

Анализ официальных данных показал определенную изменчивость экологической ситуации. Так, превышение ПДК для свинца на заповедных территориях наблюдалось в 2004–2005 г.г., оставалось ниже ПДК до 2016 г. включительно и приблизилось к значению ПДК в 2017 г. В почвах, прилегающих к автомагистралям, содержание свинца было выше ПДК в 2001–2004 г.г., затем снизилось и снова увеличилось в последние три года. Аналогичная динамика наблюдалась для территорий промышленных предприятий и полигонов твердых бытовых отходов, но степень превышения ПДК была значительно выше, чем на других типах территорий. На территориях сельхозугодий превышений этого металла не обнаружено

В результате собственных исследований в разных регионах Крымского полуострова выявлена территориальная неоднородность содержания в почве металлов, в частности, ртути и свинца, для первой преимущественно природного происхождения, для второго – в результате техногенного загрязнения. Установлен ряд особенностей в отношении других тяжелых металлов. Так, часто имели место превышения ПДК и (или при их отсутствии) кларков на территории полуострова для Pb, Cr, Co, в меньшей степени наблюдали превышения As и Zn. В то же время для As наблюдали максимальные величины превышений (6,6 ПДК), в то время как для других металлов превышение было незначительным: Pb (2,13 ПДК), V (1,14 ПДК), Zn (1,7 ОДК), Ni (1,08 ОДК), Co (2,8 кларка почв населенных пунктов), Cu (2,6 кларка почв населенных пунктов), Cr (1,7 кларка почв населенных пунктов), Sr (1,7 кларка почв населенных пунктов). Сравнительный анализ распределения содержания тяжелых металлов с величинами кларков, природной и техногенной характеристикой районов позволяет предположить, что выявленные величины валового содержания тяжелых металлов в значительной степени имеют антропогенное происхождение. В то же время в отношении Hg выявленная неоднородность распределения с ее большим содержанием в югобережных почвах, не превышающим ПДК, скорее всего, имела естественное происхождение.

Подход, предложенный Конвенцией LRTAP по определению превышений КН на почву токсичных металлов по методу масс-баланса показал еще более выраженную вариабельность превышений, которая для такого региона как Крым может быть в значительной степени обусловлена количеством

осадков, а следовательно, вымываемых с ними и попадающих в почву металлов. С другой стороны, при одной и той же фактической нагрузке на пашню и лесную экосистему степень превышений может отличаться кратно, что обусловлено отличающейся устойчивостью к нагрузке ТМ разных типов экосистем.

Выводы. Результаты, полученные с использованием рассмотренных подходов к оценке загрязнения почв тяжелыми металлами, а также другими загрязнителями (например, пестицидами, нагрузка которых на почвы в Крыму была значительной в советское время), свидетельствуют о необходимости регулярных мониторинговых исследований и использования наряду с традиционными подходами методов, рекомендованных международными экспертными группами, а также разработки на их основе оптимальной схемы экологического мониторинга и региональных экологических нормативов. С этой целью для более полного представления о включении металлов в звенья биогеохимической цепи необходимо использовать и данные биомониторинговых исследований их содержания в растительных объектах (листья тополя, лишайники) и организме человека.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРОВНЯ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПОЧВ ПО ИНДЕКСУ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ

Ю.А. Игнатъев*, М.Л. Александрова**

*ООО АНАЛЭКТ, Санкт-Петербург; ign@analect.ru

**Институт токсикологии ФМБА РФ, Санкт-Петербург; analekt@mail.ru

Применяемая в настоящее время методика оценки степени загрязненности почв, изложенная в СанПиН 2.1.7.1287-03, основана на перечне загрязнителей, существующем много лет с незначительными изменениями. Знаковыми в методике являются значения ПДК и фона загрязнителей для химических веществ, элементов, предельные индексы микробиологических показателей. Оценка степени загрязнения (категория загрязнения) ранжируется в зависимости от превышения установленных предельных показателей. Интерес представляет ранжирование объектов (почвы) не только в случаях, когда имеет место превышение предельных значений параметров загрязнения (выше ПДК, фона), но и в случаях, когда концентрации загрязнителей менее предельных. Это имеет значение при оценке т.н. «экологических характеристик» объектов, содержащихся в Федеральном законе № 44 от 05.04.2013 и ГОСТ Р 54694-2012. Для удовлетворения требований последних документов необходимо иметь методику, учитывающую не только гигиенические подходы к характеристике объекта исследования, но и экологические. Они прописаны в ФЗ № 7 от 10.01.2002 «Об охране окружающей среды». В законе дано определение такому экологическому параметру как «экологическая безопасность». В основе его определения лежит защищенность окружающей среды, которая «предотвращает или ограничивает угрозы техногенных или природных воздействий» на систему «человек – среда обитания». Количественно оценивать экологическую безопасность можно, только введя количественные параметры. Таким параметром является уровень экологической безопасности (ЭБ). Анализ существующих работ по оценке уровня ЭБ территорий группирует имеющиеся подходы по методикам расчета индикаторов экологической устойчивости. Также в этих работах оценка экологической безопасности территории строится на параметрах жизнедеятельности общества: развитии человеческого потенциала, социально-экономическом развитии территории на основе применяемых эколого-социально-экономических моделей, медико-демографических характеристиках региона и др.

Предлагаемая методика основана исключительно на эмпирических данных аналитических испытаний объектов, в том числе почв, где конечный результат оценки уровня ЭБ основан на показателях испытаний (концентраций приоритетных загрязнителей), нормированных предельно допустимых для человека и окружающей среды показателях ПДК, ПДУ, ОБУВ и индексах загрязненности.

Экологическая безопасность - комплексное многофакторное понятие, которое можно структурировать хотя бы по трем типам воздействия на объекты: химического, физического и микробиологического:

$$\text{ЭБ} \sim \text{ХБ} + \text{ФБ} + \text{МБ},$$

где **ХБ** – химическая безопасность объектов, связанная с наличием (отсутствием) техногенных или природных химических загрязнителей;

ФБ – физическая безопасность объектов, связанная с наличием (отсутствием) техногенных или природных физических воздействий на объекты;

МБ – микробиологическая (паразитологическая) безопасность объектов, связанная с наличием (отсутствием) в объектах техногенных и (или) антропогенных микробиологических факторов.

Многофакторность ЭБ можно подчеркивать термином «интегральная» ЭБ.

| Уровень соответствующего фактора интегральной экологической безопасности объектов потребления и среды обитания | Индекс техногенной загрязненности (воздействия) объектов I_{pol} |
|--|--|
| Чрезвычайно низкий | ≥ 5 |
| Низкий | $1 \leq I_{pol} < 5$ |
| Приемлемый | $0,75 \leq I_{pol} < 1,0$ |
| Высокий | $0,25 \leq I_{pol} < 0,75$ |
| Высший | $< 0,25$ |

Уровень интегральной экологической безопасности - характеристика состояния объекта, основанная на определении уровней химической, физической, микробиологической (паразитологической) безопасности. Уровень интегральной экологической безопасности не является в математическом смысле аддитивной величиной. Если отдельные вклады в интегральную экологическую безопасность квалифицируются как разные, то итоговый интегральный уровень экологической безопасности квалифицируется по низшему уровню составляющих вкладов. Чтобы ввести ранжирование уровней составляющих факторов ЭБ необходимо определить меру уровня составляющего фактора интегральной экологической безопасности. Этой мерой в данной методике являются вводимые нами индексы химической, микробиологической загрязненности и физического воздействия. Общим принципом их определения является известная формула $I_{pol} = \sum C_i / ПДК_i$, где C_i – экспериментально найденная в процессе испытаний концентрация (воздействие) загрязнителя, $ПДК_i$ – предельно допустимое значение загрязнителя (воздействия) в испытываемом объекте.

Уровни экологической безопасности объекта определяются заданными значениями индексов техногенной загрязненности (воздействия) (см. таблицу).

Приоритетной угрозой здоровью человека и окружающей среде является химический фактор. Для определения индекса химической загрязненности объекта, и, соответственно, уровня химической составляющей ЭБ, в частности почвы, необходимо установить приоритетные химические загрязнители почвы в данном регионе, в данном месте, провести химические анализы (испытания) по выбранным параметрам и определить концентрации. Аналогичная процедура выполняется для определения уровня микробиологической составляющей ЭБ. Существенен вопрос выбора приоритетных загрязнителей (ПЗ). Здесь необходимо пользоваться региональными, федеральными и международными критериями и списками приоритетных химических и микробиологических загрязнителей. В нашей стране основу списков ПЗ составляют нормативы Роспотребнадзора, изложенные в соответствующих СанПиН и ГН, в т.ч. для почв. Список ПЗ (загрязняющих веществ) для почв был потенциально расширен Распоряжением Правительства №1316-р от 08.07.2015 г., в который вошли химические вещества и элементы, рекомендованные программами ООН по защите окружающей среды (UNEP) и Директивами Европейского Союза. В дополнение к списку нормативов ГН 2.1.7.2041-06 по загрязняющим веществам в почве, постановление Главного санитарного врача от 26.06.2017 г. № 89 расширяет список на 10 контролируемых веществ, однако при оценке уровня ЭБ почвы необходимо учитывать также и экологические свойства, учитывающие список веществ, подверженных трансграничному переносу, включающему в т.ч. бериллий и полихлорированные диоксины и фураны. Для такого объекта как почвы чрезвычайно важно учитывать при расчетах индекса загрязненности не только ПДУ для загрязнителя, но и прежде всего его фоновый уровень для данного региона.

Описываемые принципы методики вошли в стандарт организации (СТО) Центрального органа по добровольной сертификации «Экологическая безопасность», которые применялись и применяются при проведении добровольной сертификации в том числе почв территорий под застройку. Методика применяется в инженерно-экологических изысканиях, оценки уровня ЭБ почв при рекультивации и переработки отходов. Может применяться органами региональной и муниципальной власти, предприятиями, для мониторинга и сравнения экологических характеристик территорий.

НОРМИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ С УЧЕТОМ ЦЕЛЕВОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗЕМЕЛЬ

Л.П. Капелькина

Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург;
kapelkina@mail.ru

В проблеме нормирования содержания загрязняющих веществ в почвах следует различать санитарно-гигиенические и экологические показатели. Если использование первых предусматривает охрану здоровья человека, то экологические нормативы преследуют цель обеспечения нормального функ-

ционирования экосистем. В основе нормирования содержания загрязняющих веществ в природной среде: в почве, воздухе, воде и растениях должен учитываться основополагающий фактор – сохранения здоровья человека и обеспечение нормального функционирования экосистем.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) тяжелых металлов (ТМ) для почв в России территориально не дифференцированы, они не учитывают типы почв, емкость катионного обмена, характер использования земель. ПДК тяжелых металлов в почвах России одни и те же, как для сельскохозяйственных угодий, так и для промышленных зон городов. Низкая эффективность использования ПДК тяжелых металлов в почвах различных регионов, отличающихся природно-климатическими условиями, естественным геохимическим фоном, устойчивостью ландшафта и почв, характером использования земель обуславливают необходимость разработки нормативной базы, основанной на принципиально иной – региональной основе. ПДК в почве сельскохозяйственных угодий должны гарантировать качество выращенной растениеводческой продукции. Не корректно пользоваться санитарно-гигиеническими показателями, если речь идет о нормировании содержания ТМ в почвах лесных угодий, транспортных и промышленных зон, отдаленных от населенных мест участков. Для таких территорий наиболее приемлемы экологические нормативы. Экологические нормативы рассматриваются нами как мера антропогенного воздействия на экосистемы, при которой сохраняются основные структурно-функциональные их характеристики: продуктивность, устойчивость, видовое разнообразие и эти показатели не выходят за пределы естественных колебаний или имеют тенденцию к восстановлению.

Загрязнение почв тяжелыми металлами (ТМ) может быть связано как с природными, так и с техногенными факторами. Первый обусловлен наличием геохимических аномалий, рудопроявлений, точек минерализации, а также фоновых территорий с естественно повышенным содержанием некоторых химических элементов. Следствием этого является наличие в почвах отдельных регионов вне зоны аэротехногенного загрязнения и за пределами рудных полей месторождений концентраций ТМ, превышающих или близких к установленным предельно допустимым концентрациям.

Техногенное загрязнение почв ТМ происходит в результате промышленных выбросов металлургических, химических комбинатов, ТЭЦ, котельных и других предприятий, использования в качестве удобрений осадков сточных вод, орошения сельскохозяйственных полей сточными водами, при внесении ядохимикатов, отходов промышленности, содержащих ТМ в повышенных количествах. Вблизи транспортных автомагистралей при использовании этилированного бензина наблюдается загрязнение почв свинцом.

Тяжелые металлы находятся в породах и почвах в разных формах, они могут переходить из одной фазы в другую, характеризоваться антагонистическим или синергетическим эффектом по отношению друг к другу. Их токсический эффект или относительная безопасность не всегда являются прямой зависимостью от количественного содержания элемента в почве. Требования к качеству почвы в зависимости от направления их использования могут существенно различаться. Наиболее жесткие требования должны предъявляться к почвам сельскохозяйственных угодий в связи с возможным попаданием тяжелых металлов в пищевую цепь. Следует также отметить, что установленные и действующие в настоящее время нормативы ПДК, основанные на валовом содержании того или иного элемента в почве, не являются надежным критерием, взаимосвязанным с показателями содержания (накопления) элемента в растениях. При выборе направления хозяйственного использования земель и нормировании ТМ в почвах следует учитывать меру потенциальной опасности их повышенных концентраций, оценивать риск для здоровья населения и окружающей среды.

Объектами исследований явились почвы и растительность в зоне влияния горнорудного предприятия полного цикла (добыча руды, обогащение, металлургическая переработка) на Рудном Алтае. Пробы отбирались на сельскохозяйственных полях, в лесном насаждении, в городской среде, а также в районе разведанного, но не эксплуатируемого в момент отбора проб месторождения полиметаллических руд. Преобладающими в регионе являются выщелоченные и оподзоленные черноземы.

Сравнительная оценка содержания в пробах почв ТМ, отобранных на одинаковом удалении от источника выбросов, показала, что почвы сельскохозяйственных угодий содержат меньшее количество тяжелых металлов по сравнению с лесными. Это связано с ежегодным их выносом урожаями и лучшими условиями вымывания при обработке почвы. В то время как хвоя сосны, значительная по массе, поглощая и концентрируя тяжелые металлы из загрязненного воздуха, при опадении и минерализации способствует дополнительному обогащению почвы металлами.

Определение степени загрязнения почв ТМ вблизи металлургических комбинатов путем сравнения результатов лабораторного анализа с фоновым уровнем, под которым понимают содержание элементов в почве региона на большом удалении от мест добычи и переработки минерального сырья, также не является абсолютно правильным. Анализ проб почв, отобранных нами над разведанным, но не эксплуатируемым в момент отбора проб, месторождении полиметаллических руд, показал наличие повышенных концентраций ряда химических элементов в почвах. Поэтому фиксируемые количества

химически элементов в зонах влияния действующих горнорудных предприятий полного цикла, часто представляемые как результат аэротехногенного загрязнения, фактически являются результатом техногенного воздействия и природного рассеяния элементов, существовавшего еще до разработки месторождения. Установить же конкретную степень техногенного загрязнения при отсутствии сведений о содержании в почве и растительности загрязняющих элементов до начала разработки месторождения, строительства и эксплуатации горнорудного предприятия практически невозможно.

Тяжелые металлы могут находиться в различном состоянии, по-разному быть связанными с различными горными породами и характеризоваться разной доступностью для растений. Так, при обогащении руд цветных металлов применяются различные специальные флотационные реагенты, способные извлечь основную массу элементов. При этом в отходах обогащения руд остаются химические элементы, хотя и в повышенных количествах, но находящиеся в труднодоступных для растений формах. На поведение ТМ в почвах большое внимание оказывают природные условия местности, рельеф территории, тип водного режима. Одни вещества, оседающие из загрязненной атмосферы, аккумулируются в почвах, другие в условиях промывного водного режима способны мигрировать по почвенному профилю.

Зарубежными и отечественными геохимиками С. Гейлором, Г. Вашингтоном, Ф. Кларком, А. Ферсманом, А. Виноградовым обобщены результаты геохимического опробывания большого количества горных пород, почв, растений. Сравнение поэлементно кларков (средних содержаний) почв и растений показывает, что кларки меди, цинка, бора, марганца, молибдена в растениях на порядок выше, чем в почве. Эти химические элементы относятся к группе микроэлементов, жизненно необходимых растениям. Кларки свинца, хрома, никеля - находятся на том же уровне, а ртути, мышьяка, кадмия в растениях на порядок ниже, чем в почвах. Эти элементы характеризуются наибольшей токсичностью для объектов биосферы и человека.

Растения обладают избирательной поглотительной способностью по отношению к различным металлам. В формировании элементного химического состава растений участвуют два ведущих фактора – генетический и экологический. На почвах с одинаковым или близким содержанием ТМ в сходных условиях разные виды и даже сорта сельскохозяйственных культур накапливают различное количество тяжелых металлов. Поэтому выращивание сельскохозяйственных культур в промышленно развитых районах требует контроля за качеством продукции. Токсичность почв для растений следует оценивать по снижению урожайности сельскохозяйственных культур, а токсичность выращенной продукции для человека - по превышению содержания ТМ над утвержденными Минздравом значениями ПДК для пищевых продуктов.

Поскольку нет четко выраженных закономерностей между валовым содержанием тяжелых металлов в почвах и уровнем накопления их в сельскохозяйственных растениях по регионам России, нормирование содержания тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных угодий, по нашему мнению, должно осуществляться во взаимосвязи и с учетом допустимых нормативов по содержанию ТМ в растениях, употребляемых в пищу. За предельно допустимые количества (концентрации) тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных угодий региона следует принимать то максимальное их содержание, при котором гарантируется получение качественной сельскохозяйственной продукции, сохраняется допустимый уровень содержания химических элементов в растениях, идущих в пищу и на корм скоту всех видов выращиваемых на этих землях сельскохозяйственных культур и содержание металлов в них с учетом суточного потребления сельскохозяйственной продукции не превышает ПДК, принятое для пищевых продуктов или кормов (при выращивании растений на корм скоту). Рост урожайности сельскохозяйственных культур не должен быть единственным критерием оценки. Важное значение имеет получение безопасной растениеводческой продукции.

Практическое использование земель с повышенным содержанием тяжелых металлов в почве должно основываться на проведении экспериментальных работ, которые должны проводиться на наиболее загрязненных участках со всеми видами выращиваемых на данных землях пищевых и кормовых растений в течение трех-четырёх лет (с учетом влияния различных погодных условий на поглощение ТМ растениями). Сравнение показателей содержания ТМ в выращенных растениях с утвержденными ПДК позволит в последующем выбрать ограниченный круг возделываемых на этих землях видов растений и вести контроль за ограниченным количеством видов ТМ, а именно только теми, которые присутствуют в растениях, в количествах, близким к ПДК для сельскохозяйственных растений. Необходимо учитывать и прогнозировать процессы выноса и накопления химических элементов в почвах и растениях, прежде чем сельскохозяйственные растения достигнут и превысят нормативные показатели, принятые для продукции растениеводства.

Важное значение могут иметь такие факторы как выращивание кормовых растений на загрязненных почвах с учетом возможности их смешивания с относительно чистой продукцией (приготовление силосной массы), растений не пищевого и кормового назначения (лен, хлопок), зерновых с последующей их отправкой в другие регионы. При значительном загрязнении и не возможности получе-

ния сельскохозяйственной продукции надлежащего качества относительно уровня содержания ТМ, загрязненные участки должны использоваться под лесные насаждения.

В лесных экосистемах экологическими нормативами содержания ТМ в почвах должны быть максимально допустимые количества, которые не ограничивают возможность естественного возобновления лесной растительности и успешный рост лесных культур при искусственной посадке. Содержание тяжелых металлов в лесных почвах и древесно-кустарниковой растительности не нормируется.

Значительные площади нарушенных земель в районах разработки рудных месторождений часто содержат в поверхностном слое пород, вынесенных на дневную поверхность, повышенные концентрации ТМ. Такие породы и грунты могут использоваться под лесные посадки. Целесообразна также организация различных питомников по выращиванию новогодних елок, декоративных садово-парковых культур для озеленения города, лесных сеянцев для посадки на лесных и рекультивируемых землях.

В последние годы резко возросло количество публикаций, посвященных городским почвам – урбаноземам. На них не выращивают продуктивные леса, с них не собирают урожаи сельскохозяйственных культур. Интерес к ним обусловлен высоким уровнем содержания загрязняющих веществ и высокой плотностью населения в мегаполисах. Почвы города являются основным депо атмосферных и других загрязнений и имеют большое значение для функционирования зеленых насаждений (деревьев, кустарников, газонных трав). Основным источником повышенных концентраций ТМ и других загрязняющих веществ в городских экосистемах является оседание взвесей из загрязненной атмосферы.

По нашему мнению нормирование загрязняющих веществ в городских почвах следует осуществлять с учетом ряда факторов:

– Характера использования земель внутри города. Наименьшее содержание загрязняющих веществ, в частности тяжелых металлов должно быть в почвах на территориях детских садов, школ, лечебных учреждений. Наиболее высокие концентрации допустимы для промышленных зон, транспортных магистралей, мест складирования отходов.

– Учета возможности (реальности) достижения концентраций нормируемых показателей. Резкого снижения содержания загрязняющих веществ, в том числе ТМ в почвах города можно добиться лишь в случае принятия не реальных, невыполнимых решений – проживания в неотапливаемых домах и полного исключения использования всех видов транспорта. ТЭЦ, котельные, транспорт, промышленные предприятия являются постоянно функционирующими источниками выбросов загрязняющих веществ, поддерживающими их высокие концентрации в городской среде. Исключение этих производств из жизнедеятельности города позволило бы со временем добиться самоочищения почв. Поэтому так важен вынос особо опасных производств за пределы городской черты.

– Прогноза накопления и поведения загрязняющих веществ в городских экосистемах.

– Меры потенциальной опасности для здоровья населения каждого загрязняющего вещества, оценки риска повышенных концентраций их для здоровья населения и окружающей среды.

Наиболее реальный путь в обеспечении экологической безопасности в городах состоит в поддержании качества зеленых насаждений в надлежащем виде, снижении на территории городов эрозионных и пылящих участков, поскольку от участков, покрытых зеленью, хотя и загрязненных, ущерба здоровью населения меньше, чем от загрязненного воздуха. Приоритетными направлениями должны быть контроль за состоянием природной среды (атмосферного воздуха, почв, зеленых насаждений и т.п.), прогноз появления и развития возможных негативных экологических ситуаций, оценка их риска для здоровья и своевременное, научно обоснованное принятие управленческих решений по их предотвращению.

На основе исследований, проведенных нами в различных регионах страны, на разных типах почв при различном хозяйственном использовании земель сформулированы основные методические подходы к нормированию тяжелых металлов в почвах. Наиболее жесткие требования должны предъявляться к почвам (в порядке убывания) 1 - сельскохозяйственных угодий, 2 – детских садов, школ, лечебных учреждений, 3 – жилых кварталов, 4 – рекреационных зон, 5 – пригородных лесов, 6 – промышленных и транспортных зон. При прочих равных условиях в пределах одной группы наиболее жесткие требования должны предъявляться к почвам объектов с высокой плотностью населения.

КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ КАТЕН ЛОКАЛЬНОЙ ЗОНЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРЕДПРИЯТИЯ: МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА

Г.М. Кашулина

Полярно-альпийский ботанический сад-институт КНЦ РАН, Анапты; galina.kashulina@gmail.com

Введение. Медно-никелевый комбинат “Североникель” (ныне площадка Мончегорск КГМК) на Кольском полуострове, является одним из крупнейших и длительно (более 70 лет) действующих ис-

точников выбросов SO₂ и тяжелых металлов (ТМ) на Севере Европы. Несмотря на хорошую изученность загрязненности почв (спектра загрязняющих элементов, масштабов и уровней загрязнения) под воздействием выбросов медно-никелевой промышленности в регионе, локальная зона воздействия комбината «Североникель» продолжала привлекать наше внимание и после значительного снижения объема выбросов благодаря нескольким обстоятельствам. Во-первых, нас интересовало, благодаря каким факторам, несмотря на длительное экстремальное загрязнение, в окрестностях этого предприятия сохранились экосистемы, сохранившие на фоновом уровне все основные компоненты коренных экосистем, кроме чувствительных к загрязнению мхов и лишайников. Во-вторых, нас также интересовало, как значительные изменения самой почвы в результате длительного воздействия выбросов (уже накопленные за предшествующий период экстремально высокие уровни концентраций тяжелых металлов и деградация почв с потерей значительной части органического вещества [1,2,]) сказываются на современных уровнях концентраций загрязняющих металлов в почвах.

Комплексный ландшафтный почвенно-геоботанический мониторинг [1–4], начатый в 2001 г. в локальной зоне воздействия комбинат «Североникель», преследовал несколько целей, в том числе:

- оценить современный уровень концентраций тяжелых металлов в почвах и его варьирование в многолетней динамике;

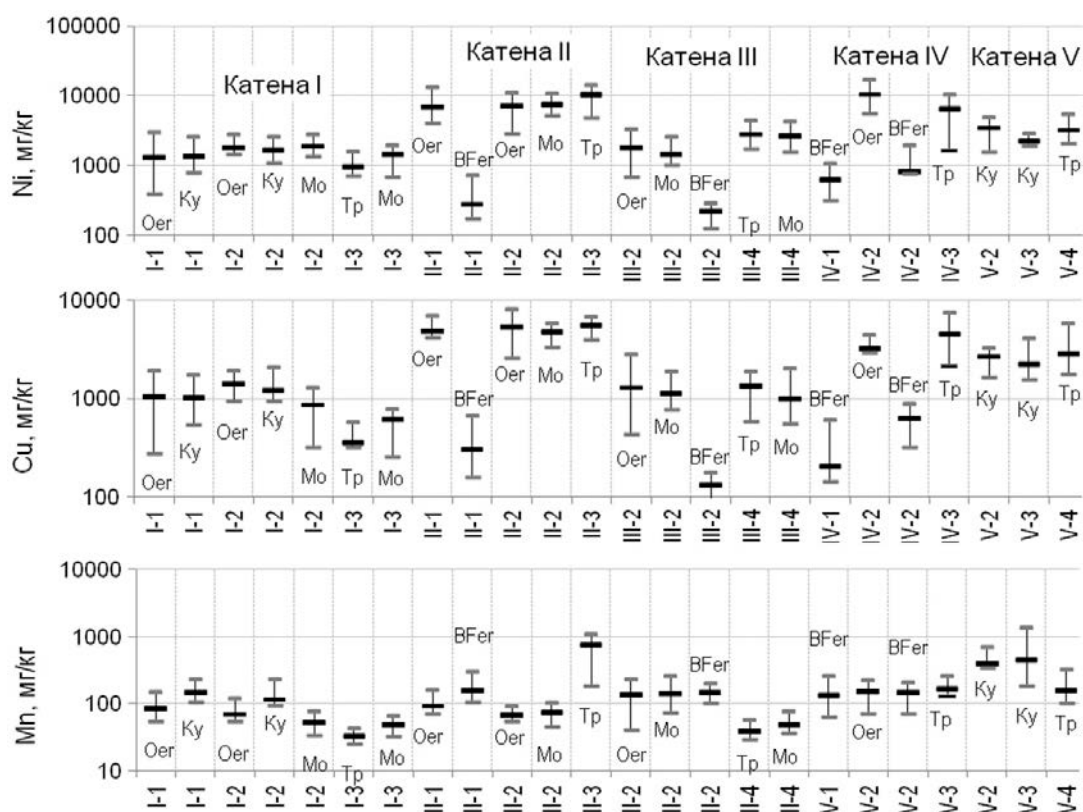
- выявить закономерности пространственного распределения загрязнения почв на трех уровнях: *географическом* – в зависимости от удаленности источника выбросов, *ландшафтном* – в зависимости от положения в ландшафте и *внутри экосистемном* – в зависимости от степени деградации различных участков в экосистеме;

- выявить факторы ответственные за пространственное и временное варьирование уровней загрязнения почв ТМ;

- выявить связь состояния экосистем с уровнями загрязнения почв ТМ.

Материалы и методы. Комплексные наблюдения проводилось на площадках пяти катен (I, II, III, IV и V), расположенных на расстоянии от 1 до 17 км в разном направлении от источника выбросов. Каждую катену в многолетних исследованиях представляли 2-3 стационарные площадки (1-4, начиная с верхних элементов рельефа), расположенные на вершинах/верхних частях склонов холмов или горы (почвы представлены подзолами), у подножий склонов (почвы представлены подзолами глеевыми) и в локальных депрессиях (торфяные эуτροφные почвы). Для оценки степени загрязнения почв тяжелыми металлами отбирались смешанные образцы (СО) из слоя 0–3 см верхнего генетического горизонта почв. На большинстве площадок отбиралось несколько видов смешанных образцов (СО): СО «Оер» представлял участки экосистем, где напочвенный покров отсутствовал, и на поверхности находились остатки эродированного гор. Оер; СО «ВFer» представлял участки, где в результате эрозии на поверхности оказался иллювиальный горизонт; СО «Куст» отбирались под выжившими кустарничками; СО «Травы» – под болотной травянистой растительностью в локальных депрессиях и СО «Мхи» представлял небольшие участки с редкими очень угнетенными пионерными видами мхов. ТМ определялись в образцах почв, отобранных в 2001, 2002 и 2005–2011 гг. в 20-х числах августа. Определение Ni, Cu, Co, Mn, Zn проводили атомно-абсорбционным методом после разложения образца с конц. HNO₃ для органогенных горизонтов и царской водкой для минеральных элементов. Одновременно на площадках велись наблюдения за химическим составом атмосферных осадков [4]. Площадки значительно отличались между собой по состоянию экосистем. Наиболее сильные повреждения растительности были свойственны площадкам, расположенным на повышенных элементах ландшафта (вершины холмов и верхние части склона). В зависимости от удаленности источника выбросов повреждение экосистем на этих площадках варьировало от сильного (кустарнички отсутствуют или представлены единичными сильно угнетенными растениями, редкие угнетенные деревья, почвенная эрозия) на пл. I-1, II-1, III-2 до полного (техногенные пустоши с отсутствием или единичными выжившими, очень угнетенными кустарничками и деревьями, а также интенсивной почвенной эрозией) на пл. IV-1, IV-2, III-1. Увлажненные экосистемы подножий склонов пл. I-2 и II-2 имели серьезную степень повреждения растительности - очень угнетенное состояние деревьев и кустарничков с существенным снижением их обилия. Лесные горные экосистемы на V-2 и V-3, а также травянистые экосистемы низинных болот на пл. I-3, II-3, III-4, IV-3 и V-4) имели умеренные повреждения – отсутствовали только чувствительные компоненты (мхи и лишайники), основные компоненты экосистем угнетены, но их обилие сохраняется на фоновом уровне.

Результаты и обсуждение. Как показали исследования, к настоящему времени концентрации основных металлов-загрязнителей Ni и Cu в верхних органогенных горизонтах почв в локальной зоне воздействия комбината «Североникель» достигли экстремально высокого уровня (рисунок): в несколько сотен (для Cu и Co) и больше тысячи (для Ni) раз превышали фоновые значения, приблизившись к уровням, свойственным перерабатываемым рудам (Ni – 0,24–4,2%, Cu – 0,36–5,8%, www.nornik.ru).



Медиана и минимум - максимум варьирование концентрации кислоторастворимой формы Ni, Cu и Mn в слое 0-3 см в смешанных образцах на площадках мониторинга за 2001, 2002, 2005–2011 гг. Обозначения: Ky – СО «Куст», Mo – СО «Мхи», Tp – СО «Травы».

Пространственное распределение загрязненности почв ТМ. Распределение степени загрязнения верхних слоев почв Ni, Cu и Co между площадками не всегда соответствуют их удаленности от источника выбросов и современной степени загрязнения снежного покрова (т.е., современной техногенной нагрузке). Это обусловлено снижением сорбционной емкости верхних органогенных горизонтов почв в наиболее значительно деградированных экосистемах за счет значительного уменьшения содержания органического вещества (пл. III-2, II-1, IV-2, IV-3), приближением к пределу насыщения основными металлами-загрязнителями - Ni и Cu (пл. IV-2, IV-3 и II-1), а также эффектом «разбавления» концентраций этих элементов в верхнем слое почв постоянно поступающим свежим опадом со значительно более низкой концентрацией Ni, Cu и Co в умеренно поврежденных экосистемах (пл. V-2, V-3, I-3, II-3, III-4, IV-3, V-4) [1,2].

Различия между площадками в катене. Несмотря на существенные различия почвенных условий (разные типы почв) и возможности латерального перераспределения ТМ, исследования не выявили каких-либо общих закономерностей в распределении концентраций ТМ в верхних слоях почв в зависимости от ландшафтного положения площадки.

Внутри экосистемные различия. Сравнение концентраций Ni, Cu, Co в разных видах СО, отобранных на одной площадке (т.е., с одинаковым уровнем техногенной нагрузки) показал, что только на участках с выходом на поверхность иллювиального горизонта - СО «BFer» на пл. II-1, III-2 и IV-2, как содержание органического вещества, так и концентрации Ni, Cu и Co значимо, согласно U-критерия Манна-Уитни, ниже по сравнению с участками, где сохранились остатки органогенного горизонта - СО «Oer». Сохранение кустарничков (СО «Куст») на пл. I-1, I-2 и поселение пионерных мхов (СО «Мхи») на пл. I-2, II-2 и III-2 пока не оказывают значимого влияния ни на содержание органического вещества, ни на концентрации ТМ в верхних слоях почв под ними.

Несмотря на повышенные концентрации сопутствующих загрязнителей - Zn и Mn в атмосферных осадках локальной зоны, их уровень в верхнем слое почв не выходил за пределы естественного варьирования этих показателей в фоновых почвах. Для пространственного распределения концентраций Zn не было выявлено каких-либо закономерностей. В отличие от всех других элементов на содержание Mn в верхнем слое почв значимое влияние оказало наличие кустарничков. Самые высокие концентрации Mn были обнаружены в СО «Куст» на пл. V-2 и V-3. В СО «Куст» на пл. I-1 и I-2 концентрация Mn была значимо, согласно U-критерия Манна-Уитни, выше по сравнению со СО «Oer». Т.е., наличие даже небольшого количества свежего опада со значительно более высоким содержанием Mn

по сравнению с почвой (медианы концентраций Мп в листьях березы локальной зоны составила 348, брусники – 704, черники – 1215 мг/кг) оказывает влияние на уровни концентраций Мп в верхних слоях почв под кустарничками.

Многолетний ряд наблюдений выявил значительные различия (от полутора до семи раз) по содержанию ТМ в СО, отобранных в разные годы. Одним из факторов, оказывающим влияние на концентрации ТМ в верхних слоях почв является количество и интенсивность атмосферных осадков, выпавших за предшествующий отбору образца год. Выявленная отрицательная зависимость между количеством осадков и концентрациями ТМ в верхних слоях наиболее деградированных почв свидетельствует о динамичности и обратимости процессов аккумуляции ТМ почвами. Т.е., тяжелые металлы не только поступают в почвы с атмосферными осадками, но и ранее аккумулярованные могут быть вымыты из верхних слоев почв последующими, менее концентрированными порциями дождя или талой снеговой воды.

Наиболее важным фактором, оказывающим влияние на концентрации Ni, Cu и Co в верхних слоях почв, является содержание органического вещества в верхнем слое почв. Наличие и характер связи между содержанием органического вещества и концентрациями ТМ в верхних слоях почв зависели от степени деградации растительности и почв на площадке. Положительная связь была свойственна тем видам СО, которые представляли верхние органогенные горизонты наиболее значительно деградированных почв, в которых содержание органического вещества было существенно снижено и значительно варьировало в многолетней динамике за счет различной доли минеральной примеси в образцах (пл. I-1, II-1, III-2, IV-3).

Однако этот фактор перестает оказывать влияние на наиболее деградированной и загрязненной пл. IV-2, поскольку верхние слои почв здесь приблизились к состоянию сорбционного насыщения Ni и Cu. Их аккумуляция здесь продолжается за счет механического удержания техногенной пыли и варьирование концентраций ТМ в многолетней динамике здесь, в большей степени, определяется соотношением привноса и выноса техногенной пыли.

В случае умеренного повреждения экосистем (СО «Куст» в горных лесных экосистемах на пл. V-2 и V-3, а также СО «Травы» в низинных болотах, кроме пл. IV-3) связь между содержанием органического вещества и концентрациями ТМ в верхних слоях почв, наоборот, приобретает отрицательный характер. Это обусловлено варьированием в составе СО доли свежего растительного опада, характеризующегося более высоким содержанием органического вещества и значительно более низким содержанием Ni, Cu и Co по сравнению с верхними слоями почв.

Связь с состоянием экосистем. Удаленность площадки от источника выбросов и уровень загрязнения верхних слоев почв ТМ не всегда определяет состояние экосистем на положительных элементах ландшафта. Условия увлажнения и плодородия почв также могут оказывать влияние на состояние экосистем на этих элементах ландшафта [1,2,4].

Отсутствие значимых различий по концентрации кислоторастворимых форм основных металлов загрязнителей – Ni и Cu в верхних слоях почв с различных элементов ландшафта свидетельствует о том, что распределение состояния экосистем в ландшафте, значительно улучшающееся от вершин к подножиям склонов и низинным болотам, не связано с уровнями загрязнения почв. Поскольку единственным различием между экосистемами в катене является уровень грунтовых вод относительно корнеобитаемого слоя, можно заключить, что именно лучшие условия увлажнения в подчиненных элементах ландшафта обуславливают значительно более высокую устойчивость сосудистых растений в подчиненных элементах ландшафта к воздействию техногенного фактора, даже при экстремальном его уровне.

Литература

1. Кашулина Г.М. Экстремальное загрязнение почв выбросами медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове // Почвоведение, 2017. № 7. С. 860–873.
2. Кашулина Г.М. Мониторинг загрязнения почв тяжелыми металлами в окрестностях медно-никелевого предприятия, Кольский полуостров // Почвоведение, 2018. № 4. В печати.
3. Кашулина Г.М. Особенности мониторинга почв в условиях поликомпонентного, экстремально высокого и длительного загрязнения выбросами медно-никелевого предприятия // 2018. Данное издание.
4. Kashulina G., Reimann C., Finne T.E., Halleraker J.H., Ayras M., Chekushin V.A. The state of the ecosystems in the Central Barents Region: scale, factors and mechanism of disturbance // The Science of the Total Environment, 1997. No 206. P. 203–225.
5. Kashulina G., de Caritat P., Reimann C. Snow and rain chemistry around the “Severonikel” industrial complex, NW Russia: Current status and retrospective analysis // Atmospheric Environment. 2014. Vol. 89. P. 672–682.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЧВОГРУНТОВ ПОД РАЗНЫМИ РАСТИТЕЛЬНЫМИ СООБЩЕСТВАМИ ПАРКА ЗАРЯДЬЕ

А.А. Кистенева, А.В. Климанов, Е.А. Тимофеева

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва; kisteneva.arina@yandex.ru, klimanov.anatoly@yandex.ru

Зарядье – новое уникальное городское пространство. Это современный парк, расположенный рядом с Красной площадью и Кремлем, открытый к 870-летию Москвы в сентябре 2017 г. Вместе с тем это еще и общественное пространство, выполняющее функции рекреационной зоны, образовательной площадки, места для проведения городских мероприятий. При проектировании и строительстве парка особое внимание уделялось плавному переходу между природной и городской средами. В Зарядье воссозданы модели растительных сообществ, являющихся характерными для соответствующих природных зон на территории России, а именно: сосновый лес, березняк, тундра, ельник, прибрежный лес, широколиственный лес, луг и степь. Для каждого растительного сообщества были воссозданы почвогрунты, по свойствам аналогичные естественным почвам в соответствующих природных зонах.

Работа посвящена анализу химического состава почвогрунтов находящихся под модельными растительными сообществами «южных ландшафтов» парка. При условном делении к «южным ландшафтам» были отнесены: прибрежный лес, широколиственный лес, луг и степь. Пробоотбор был произведен на глубине 0–10 см до начала строительства парка, во время строительства, сразу после введения парка в эксплуатацию и до появления устойчивого снежного покрова. В качестве фоновых значений использовались результаты анализа почвогрунтов до создания почвенного покрова парка. В отобранных образцах почвогрунтов были определены следующие показатели: валовое содержание тяжелых металлов методом рентгенфлуоресцентной спектрометрии, содержание углерода органических соединений по методу Тюрина, электропроводность и содержание хлорид-ионов для фона и pH_{KCl} для образцов, отобранных до открытия парка. Также, для образцов, отобранных в сентябре было определено содержание подвижных форм тяжелых металлов, а именно: Ni, Cu, Zn, Cd, Pb атомно-абсорбционным методом. После была произведена оценка степени химического загрязнения, гигиеническая оценка почвогрунтов по СанПиН 2.1.7.1287-03, МУ 2.1.7.730-99, «Методическим рекомендациям по выявлению деградированных и загрязненных земель» и ПП №514 «О повышении качества почвогрунтов в городе Москве».

В результате проведенных исследований было выявлено увеличение pH во всех исследованных почвогрунтах модельных растительных сообщества по сравнению с фоновыми значениями. В фоновых образцах значения pH не превышают 6,40, наибольшее значение соответствует зоне степи. На сентябрь 2017 г. во всех исследованных образцах pH почвогрунтов равен 6,71 единицам и выше с максимальным значением в зоне прибрежного леса. Наибольшее увеличение значений наблюдается в зонах луга и прибрежного леса на 0,7 и 0,6 единиц соответственно, что видно на рис. 1.

Рост значений можно объяснить попаданием в почвогрунты карбонатов кальция и магния, входящих в состав цемента от строительных работ, которые проводились в парке в весенне-летний период. Также причиной роста значений pH могла выступить запыленность центра Москвы. Некоторый рост наблюдается и в содержании углерода органических соединений по сравнению с фоновыми образцами, что видно на рис. 2. Вероятнее всего, это связано с высадкой растений на территории парка. Значения электропроводности и содержание хлоридов не превышают норму, установленную в ПП №514. Концентрация подвижных форм тяжелых металлов не превышает ПДК по МУ 2.1.7.730-99 во всех исследованных образцах. При анализе валового содержания тяжелых металлов в почвогрунтах по ПП №514 превышений нет, что можно увидеть на рис. 3. Однако стоит учитывать потенциально возможное загрязнение парка. Оно может быть связано с расположением «Зарядья» в самом центре города, вблизи крупной автомагистрали и ГРЭС – 1, и с проведением строительных работ на территории парка. Также, активное перемещение крупногабаритной техники по территории парка во время строительства, и огромное количество посетителей сразу после его открытия привели к переуплотнению почвенного покрова.

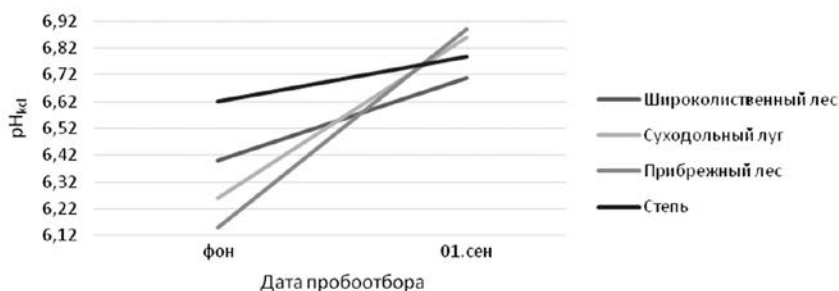


Рис. 1. Динамика pH_{KCl} .

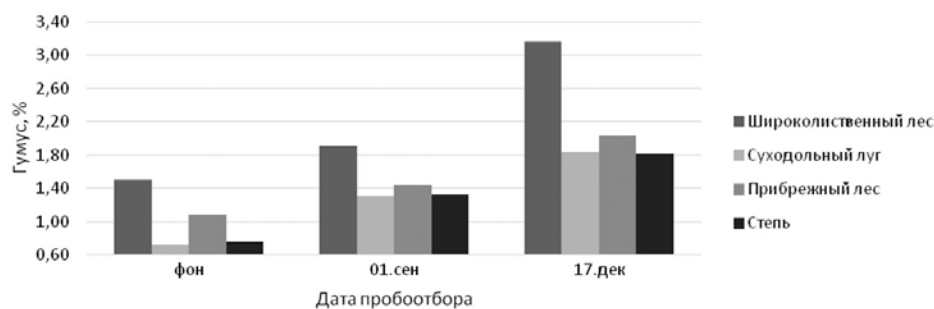


Рис. 2. Динамика содержания гумуса.

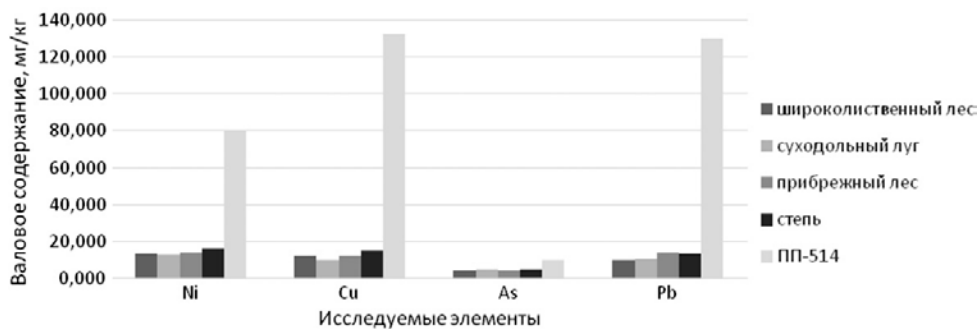


Рис. 3. Содержание тяжелых металлов в почвогрунтах на 01.09.2017 г.

На основании вышесказанного можно сделать вывод, что ввиду масштабности строительства парка и дальнейшего активного использования данной территории необходимо проводить тщательный почвенно-экологический мониторинг для контроля состояния почвогрунтов и своевременного решения возможных проблем в этой области. Химические анализы, проведенные в данной работе позволили определить начальные значения для последующего изучения динамики химического состава почвогрунтов в парке «Зарядье», что позволит осуществлять контроль за состоянием почвенного покрова парка.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ЛИГНОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ОЦЕНКА ХАРАКТЕРА ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ¹

И.В. Ковалев, Н.О. Ковалева

Факультет почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова; kovalevmsu@mail.ru

В настоящее время остро стоит проблема утилизации отходов лигносодержащих соединений - гидролизного лигнина (ГЛ). Действительно, из всех видов биомассы важнейшим для промышленной химической переработки является древесина. Мировые запасы ее определяют ориентировочно в 350 млрд. м³. Общее количество перерабатываемой древесины в мировом масштабе составляет около 2 млрд. м³, где на долю химической переработки приходится около 15% [5]. Гидролизный лигнин представлял собой многотоннажный производственный отход, от которого необходимо было избавиться, и он чаще всего вывозился в отвалы или сжигался. Темпы накопления гидролизного лигнина зачастую вызывают угрозу для окружающей среды, как правило, на прилегающих территориях к целлюлозно-бумажным комбинатам (ЦБК). Например, в результате более чем 40-летней деятельности Байкальский ЦБК накопил и складировал на берегу оз. Байкал более 6,2 млн. тонн отходов производства в 14 объектах размещения отходов (картах-накопителях). Необходимость мероприятий по утилизации шлам-лигнина, накопленного на Солзанском и Бабхинском полигонах, вызвана риском разрушения карт шламонакопителей и опасностью попадания отходов в почвы и оз. Байкал при возникновении природных стихийных бедствий: землетрясения, селевые потоки, ливни. При этом, основная часть отходов представлена: шлам-лигнином; золой от сжигания шлам-лигнина; золой и шлаками от сжигания угля; золой корьевых котлов; кородревесными отходами; отходами ТКО. По данным Росгеология (2017), состав шлам-лигнин ЦБК представляет собой: лигнинные вещества – 50–53%; активный ил – 15–25%;

¹ Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФ № 17-14-01120 «Почвенные биомаркеры в диагностике глобальных изменений климата и предотвращении региональных экологических кризисов».

глинозем – 5–10%; полиакриламид – 5%; целлюлозное волокно – 5%. На сегодняшний день существуют четыре основных направления обезвреживания шлам-лигнина: совместная технология ИРНТУ и АО «Тульское НИГП» по переработке шлам-лигнина; технология ЛИН СО РАН захоронения шлам-лигнина с помощью золы углей; технология бактериологической переработки; технология термолиза. Вместе с тем, как при использовании лигнинразрушающих микроорганизмов, так и при других технологиях обезвреживания шлам-лигнина критерием разложения лигнина (ГЛ) выступают косвенные показатели, например изменения в содержании питательных веществ (увеличение содержания азота, подвижного калия, закрепление фосфора, увеличение содержания золы, снижение содержания органического вещества). В качестве прямых показателей в редких случаях используют такой показатель как общее содержание лигнина, что дает возможность лишь качественной идентификации степени трансформации ГЛ. Таким образом, для решения проблемы загрязнения почв и прилегающих территорий от многотоннажного производственного отхода лигносодержащих соединений, который чаще всего вывозился в отвалы или сжигался, требуется анализ всего имеющегося материала и пересмотр отношений к лигнину. Гидролизный лигнин превратился из отхода производства в ценное сырье для сельского хозяйства (органическое удобрение, биопрепараты). Необходимы критерии оценки участия как самого лигнина, так и лигносодержащих соединений в процессе гумификации, а также продуктов их трансформации в роли физиологически активных регуляторов, и их включение в динамику биопродукционного процесса, что еще недостаточно изучено [1,5].

Методы исследования. Поскольку результаты, получаемые общепринятыми методами выделения лигнина (класон-лигнин, «остаточный лигнин»), слишком грубы даже для растительных материалов и чрезвычайно завышены для образцов подстилки и почвы, мы пользовались методикой И. Хеджеса и И. Ертеля [6] в приведенной ниже модификации [1–3]. Определение лигнина в почвах включало щелочное окисление образца оксидом меди при 170° под давлением в азотной среде; осаждение гуминовых кислот; концентрацию фенольных продуктов под давлением на компактных одноразовых колонках С18. Колонки, после того как через них пропустили образец, высушивались, а лигнин растворялся в этилацетате. Процедура эвапорирования этилацетата на ротаторном испарителе позволила выделить собственно препараты лигнина. Составляющие лигнин фенолы после предварительной дериватизации и превращения их в триметилсилиловые эфиры на газовом хроматографе с масс-спектрометром Heweled-Packard Palo Alto CA USA разделялись на пламенно-ионизационном детекторе, оборудованном капиллярной колонкой. Щелочное окисление исследуемых образцов оксидом меди дало 11 фенолов, которые сгруппированы по их химической природе в 4 структурных семейства: ванилиновые или гваяциловые (V), сиригиловые или сиреневые (S), п-кумаровые (C) и феруловые фенолы (F). Сумма продуктов окисления (VSC) отражает общее содержание лигнина в образце. Важно подчеркнуть, что продукты мягкого окисления лигнина – это лишь метелированные лигниновые структуры без каких-либо изменений в кольцевых фрагментах.

На основании большого объема экспериментальных данных, полученных в результате многолетних исследований и их сопоставления с данными отечественных и зарубежных ученых по проблеме биохимии лигнина, разработана и апробирована системная методология изучения биохимического круговорота продуктов окисления лигнина в различных биомах и в основных типах почв (серых лесных, черноземах, красноземах и др.), в том числе в почвах сельскохозяйственного использования [1]. Трансформация биополимера впервые изучена практически во всех звеньях цепи, начиная от растительных тканей и опада и заканчивая гумусовыми веществами. Предложена научная гипотеза, объясняющая генезис продуктов окисления лигнина в составе гумуса отдельных типов почв в различных природных зонах и позициях ландшафта с учетом биохимического состава растений. Изучены факторы и установлены причинно-следственные связи состава органического вещества почв (гумуса) и биохимического состава различных частей растений, выявлена особая роль лигниновых фенолов подземных органов растений в процессе гумификации. Показаны закономерности трансформации лигнина в почвах в зависимости от термодинамических условий среды и агро-антропогенного использования. Раскрыты пути и механизмы стабилизации продуктов окисления лигнина на всех уровнях структурной организации почв: в геохимически сопряженных катенах, по профилю почв, в почвенных агрегатах и конкреционных новообразованиях, в гранулометрических фракциях, на уровне молекулярных взаимодействий.

Для характеристики интенсивности разложения и трансформации лигнина в почвах используется отношение кислоты/к альдегидам в единицах ванилина или сиригила как меры степени окисленности молекулы [1,2–4,6]. Это отношение используется в расчете степени измененности боковых цепочек по отношению к растительным тканям. В работе [6] убедительно показано, что с увеличением степени разложенности лигнина увеличивается количество ароматических кислот по отношению к ароматическим альдегидам и разработана формула для расчета степени измененности боковых цепочек биополимера (параметр T , %): $T = 74 - (100 - K)(1 + (Ac/Al)^v)^{-1}$, где $(Ac/Al)^v$ – отношение ванилиновых кислот к ванилиновым альдегидам, K – содержание кетонов в исходных растительных тканях, %.

Высокая цифра выхода продуктов окисления (VSC) лигнина и низкие величины отношения (кислоты/к альдегидам) в подстилках и в гумусовых горизонтах почв гумидных ландшафтов являются закономерным следствием еще слабо измененных растительных остатков, а значит, слабого изменения боковых цепочек ароматических структур лигнина в органическом веществе почв. Установлены разные типы трансформации лигнина в почвах зональных экосистем. Степной тип биотрансформации лигнина характеризуется средними величинами показателя измененности биополимера (T , %) – около 5–10% и максимальными величинами показателя окисленности (0,10–0,60) в черноземах и черноземовидных почвах. Лесной тип разложения лигнина отличает величина T около 10–15% для серых почв и средние значения отношения ванилиновые кислоты/ванилин. Луговой тип биотрансформации лигниновых структур характеризуется близкими к 0 цифрами показателя трансформации лигнина и минимальными значениями отношений кислот к альдегидам в высокогорных луговых экосистемах. Тропический тип отличается наивысшими цифрами измененности боковых цепочек биополимера по отношению к исходным растительным тканям – до 50% в красноземах. В агроэкосистемах разных природных зон показатели трансформации молекул лигнина близки к цифрам степного типа. Можно говорить о болотном типе и о прогрессирующем во времени конденсировании лигниновых структур при погребении или выделять керогенный тип трансформации лигнина. Хорошая сохранность лигниновых фенолов при погребении объясняется тем, что они прошли длительную стадию биохимических превращений в результате карбоксилирования и фрагментарных реакций конденсации, в которые вступают его фенилпропановые звенья после погребения, и становятся ограниченно способными только к некоторым реакциям, особенно в условиях пониженной биологической активности. Таким образом, с помощью метода тонкой биохимии можно количественно дать оценку степени трансформации лигнина и отходов лигносодержащих соединений при использовании известных технологий их утилизации в разных биоклиматических условиях и погребенного состояния.

Литература

1. Ковалев И.В. Биохимия лигнина в почвах // автореф. дис. ... докт. с.-х.н., М. 2016, 50 с.
2. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Биохимия лигнина в почвах периодического переувлажнения (на примере агросерых почв ополей Русской равнины) // Почвоведение, 2008, № 10. С. 1205-1216.
3. Ковалев И.В., Ковалева Н.О. Пул лигниновых фенолов в почвах лесных экосистем // Лесоведение, 2016. № 2. С. 40-50.
4. Ковалева Н.О., Ковалев И.В. Биотрансформация лигнина в дневных и погребенных почвах разных экосистем // Почвоведение, 2009. № 11. С. 84-96.
5. Комаров А.А. Роль гидролизного лигнина в плодородии почв и питании растений: дис. ... д-ра с.-х. наук: Санкт-Петербург, 2004. 383 с.
6. Ertel J.R., Hedges J.I. The lignin component of humic substances: Distribution among the soil and sedimentary humic, fulvic and base-insoluble fractions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48.

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПОЧВАХ РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗОН ГОРОДА ТЮМЕНИ¹

Е.Ю. Константинова*, Т.М. Минкина**, С.Н. Сушкова**,
Е.М. Антоненко**, А.О. Константинов***

*Тюменский государственный университет, Тюмень; konstantliza@gmail.com

**Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

***Тюменский индустриальный университет, Тюмень

Введение. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – высокомолекулярные органические соединения, состоящие из двух и более бензольных колец, многие из которых обладают мутагенными и канцерогенными свойствами. Вследствие устойчивости данных соединений в окружающей среде, высокой токсичности и способности к биоаккумуляции 16 из них рассматриваются в качестве приоритетных загрязнителей [1]. В результате сжигания топлива и органических веществ, разливов нефти и нефтепродуктов [2], ПАУ попадают в городскую среду. С атмосферными осадками и пылью ПАУ поступают в почвы, где закрепляются в поверхностных горизонтах [3].

Режим, длительность и интенсивность использования конкретных территорий приводят к дифференциации состава и содержания ПАУ. Многими исследователями отмечается не только повышенный уровень ПАУ в городских почвах по сравнению с природными, но существенные отличия в составе и содержании ПАУ в почвах различных функциональных зон [3–5]. В центральной части городов

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-35-50055 «мол_нр».

обнаруживаются максимальные концентрации ПАУ в почвах по сравнению с пригородами [2,6]. Прирост численности населения, повышение транспортной нагрузки и числа предприятий отражаются в увеличении количества ПАУ, поступающих почвы. Проблема оценки загрязнения почв ПАУ с учетом сложности территориальной структуры наиболее актуальна для активно развивающихся городов, таких как Тюмень. Цель данной работы – сравнительная оценка состава и содержания индивидуальных ПАУ в почвах различных функциональных зон Тюмени.

Объекты и методы. Исследована территория г. Тюмень, площадь которого составляет 698 км², численность населения – 744,6 тыс. чел. [7]. Основу промышленности города составляют предприятия нефтепереработки, машиностроения, металлургии, деревообработки, производства строительных материалов и двумя ТЭЦ. Согласно физико-географическому районированию территория относится к подзоне мелколиственных осиново-березовых лесов [8], занимает долину р. Туры и частично Тура-Пышминского междуречья. Преимущественно распространены антропогенно-измененные почвы – урбаноземы, и искусственно созданные техногенные поверхностные образования.

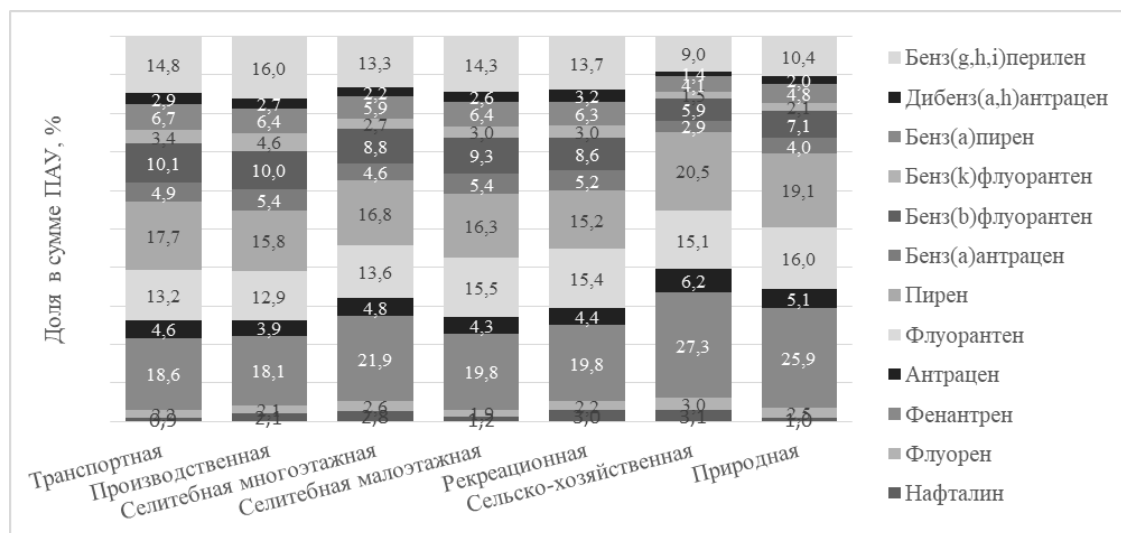
Объектами исследования послужили смешанные образцы верхних ненарушенных горизонтов (0–10 см) почв г. Тюмени. Почвы сгруппировали по 7 функциональным зонам. Транспортная зона включает участки у крупных автомагистралей. Производственная зона выделена условно как зона непосредственного воздействия предприятий, т.к. отбор проб на промышленных площадках не осуществлялся. Селитебная малоэтажная зона включает территории дач, кварталы индивидуальной и малоэтажной застройки, тогда как селитебная многоэтажная – спальные микрорайоны и общественно-деловую зону. В составе рекреационной зоны рассматриваются почвы парков и скверов. Сельскохозяйственная зона включает как используемые, так и залежные территории. В составе природной зоны рассматриваются почвы пойменных лугов, заболоченных земель, и городских лесов.

Отбор проб проводили по регулярной сетке методом конверта на 241 участке. Первичная подготовка проб проводилась стандартными методами [9]. ПАУ из почв извлекали методом омыления (РД 52.10.556-95, ред. от 03.04.2014) в модификации, позволяющей удалить мешающие макрокомпоненты [10,11]. В основу определения ПАУ в почвах легла методика измерения массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв методом ВЭЖХ с использованием флуориметрического детектора (МУК 4.1.1274-03, 2003). Измерение состава и содержания индивидуальных ПАУ выполняли на хроматографе «Infinity 1260» (Agilent, США), погрешность составила 20% (для $p = 0,95$). Статистическую обработку проводили в пакете Statistica 10.

Обсуждение результатов. Состав и содержание 12 приоритетных ПАУ в почвах 7 различных функциональных зон г. Тюмени представлены на рисунке и в таблице. В целом среднее суммарное содержание ПАУ в почвах функциональных зон уменьшается в ряду: транспортная (470,9 мкг/кг) > селитебная малоэтажная (431,9 мкг/кг) > рекреационная (422,3 мкг/кг) > природная (335,8 мкг/кг) > сельскохозяйственная (335,5 мкг/кг) > производственная (298,1 мкг/кг) > селитебная многоэтажная (268,5 мкг/кг). Выбросы автотранспорта являются одним из основных источников загрязнения почв ПАУ [5,6], что объясняет максимальное среднее суммарное содержание ПАУ в почвах именно транспортной зоны. Повышенные содержания ПАУ в почвах селитебной малоэтажной зоны связаны с применением печного отопления, что также отмечается в других исследованиях [4]. Парки и скверы расположены на территории города неравномерно, часто граничат с крупными дорогами и зонами воздействия промышленных предприятий, в почвы ПАУ поступают также в ходе рекультивационных мероприятий [6]. В природной и сельскохозяйственной зоне обнаружены сопоставимые средние уровни содержания ПАУ. Эти зоны занимают наибольшие площади в границах города, поэтому испытывают воздействие наибольшего числа разнообразных источников загрязнения. Пониженный уровень содержания ПАУ в почвах производственной зоны обусловлен, с одной стороны, накоплением данных соединений в более глубоких горизонтах почв [6], с другой стороны, тем, что выпадение ПАУ в составе выбросов предприятий, как правило, происходит на некотором удалении от источника [2]. Современный период характеризуется активным строительством многоквартирных кварталов с централизованным отоплением на периферии города в удалении от действующих предприятий, поэтому в почвах селитебной многоэтажной зоны обнаруживается минимальное суммарное содержание ПАУ. Аналогичные результаты демонстрируются другими авторами [5].

Почвы различных функциональных зон дифференцированы по составу индивидуальных ПАУ. В природной и сельскохозяйственной зоне в составе доминируют фенантрен, пирен и флуорантен (в сумме 61% и 63%), остальные составляют менее 10%. В почвах рекреационной и селитебных зон возрастает вклад бенз(g,h,i)перилена (около 13%). С увеличением техногенной нагрузки в почвах транспортной и промышленной зон возрастает доля бенз(g,h,i)перилена, бенз(b)флуорантена и бенз(а)пирена.

Уровни содержания индивидуальных ПАУ в почвах функциональных зон также различны (таблица). Высокие содержания низкомолекулярных ПАУ, таких как нафталин, флуорен, фенантрен и ан-



Состав ПАУ в почвах различных функциональных зон г. Тюмени.

Содержание ПАУ в почвах различных функциональных зон г. Тюмени, мкг/кг

| ПАУ | Транспортная n = 11 | Производственная n = 33 | Селитебная многоэтажная n = 40 | Селитебная малоэтажная n = 49 | Рекреационная n = 24 | Сельско-хозяйственная n = 52 | Природная n = 32 |
|---------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Нафталин | $4,5 \pm 3,7$ 0,8–12,0 | $6,2 \pm 11,8$ 0,3–54,3 | $7,5 \pm 13,9$ 0,4–69,6 | $5,1 \pm 7,7$ 0,5–39,1 | $12,9 \pm 26,0$ 0,7–125,3 | $10,3 \pm 16,1$ 0,7–94,9 | $3,3 \pm 4,6$ 0,1–25,2 |
| Флуорен | $10,5 \pm 5,8$ 4,1–23,3 | $6,3 \pm 4,0$ 1,7–19,1 | $7,1 \pm 4,3$ 0,6–16,9 | $8,3 \pm 5,0$ 0,6–20,1 | $9,3 \pm 6,1$ 0,8–24,2 | $10,2 \pm 4,3$ 0,8–19,2 | $8,5 \pm 5,8$ 1,5–21,0 |
| Фенантрен | $87,8 \pm 52,5$ 28,3–175,4 | $54,0 \pm 29,2$ 16,4–139,0 | $58,8 \pm 38,5$ 1,4–153,8 | $85,7 \pm 56,1$ 8,7–291,1 | $83,5 \pm 48,0$ 11,9–172,2 | $91,5 \pm 42,6$ 16,7–213,8 | $86,8 \pm 55,5$ 10,1–222,0 |
| Антрацен | $21,6 \pm 18,0$ 4,3–59,6 | $11,7 \pm 8,4$ 2,3–37,7 | $13,0 \pm 9,5$ 1,3–47,9 | $18,5 \pm 13,6$ 1,5–68,8 | $18,6 \pm 11,9$ 1,2–45,7 | $20,8 \pm 11,3$ 4,1–61,3 | $17,0 \pm 11,8$ 1,5–50,1 |
| Флуорантен | $62,3 \pm 60,5$ 12,8–198,9 | $38,4 \pm 31,5$ 3,6–118,2 | $36,3 \pm 38,2$ 5,4–189,4 | $66,7 \pm 76,3$ 4,2–409,1 | $64,6 \pm 61,2$ 4,2–294,8 | $50,7 \pm 31,0$ 10,4–168,8 | $53,7 \pm 55,1$ 5,7–260,0 |
| Пирен | $83,3 \pm 83,4$ 15,5–299,7 | $47,1 \pm 40,5$ 6,7–189,4 | $45,2 \pm 40,6$ 5,1–184,7 | $69,8 \pm 56,4$ 5,8–286,7 | $64,1 \pm 40,2$ 4,6–146,8 | $68,6 \pm 43,4$ 17,1–229,8 | $64,2 \pm 55,8$ 8,0–234,7 |
| Бенз(a)антрацен | $23,1 \pm 22,0$ 4,1–71,0 | $16,0 \pm 21,6$ 0,4–112,5 | $12,5 \pm 20,3$ 0,7–115,4 | $23,5 \pm 36,2$ 0,8–210,9 | $22,0 \pm 22,7$ 0,9–84,5 | $9,9 \pm 5,6$ 1,1–33,0 | $13,4 \pm 21,0$ 0,9–116,4 |
| Бенз(b)флуорантен | $47,2 \pm 57,3$ 8,7–193,3 | $29,8 \pm 42,3$ 3,7–235,8 | $23,7 \pm 30,0$ 0,4–159,8 | $40,4 \pm 60,0$ 2,2–375,5 | $36,5 \pm 30,5$ 2,7–115,7 | $19,9 \pm 25,7$ 5,9–171,4 | $23,7 \pm 31,7$ 2,7–169,5 |
| Бенз(k)флуорантен | $16,1 \pm 21,1$ 2,3–66,4 | $13,8 \pm 25,6$ 0,2–122,0 | $7,4 \pm 11,7$ 0,0–62,8 | $13,1 \pm 22,1$ 0,8–132,4 | $12,8 \pm 13,2$ 0,4–41,8 | $5,0 \pm 6,5$ 0,3–48,0 | $6,9 \pm 11,2$ 0,4–60,7 |
| Бенз(a)пирен | $31,5 \pm 36,7$ 4,8–116,3 | $19,2 \pm 26,7$ 0,9–146,8 | $15,8 \pm 22,5$ 1,6–128,9 | $27,6 \pm 36,9$ 0,6–213,4 | $26,7 \pm 26,7$ 0,9–104,3 | $13,8 \pm 12,6$ 4,5–95,9 | $16,4 \pm 24,8$ 1,5–140,5 |
| Дибенз(a,h)антрацен | $13,1 \pm 13,9$ 1,6–37,3 | $8,2 \pm 9,9$ 0,0–48,1 | $6,0 \pm 8,7$ 0,0–44,6 | $11,2 \pm 18,7$ 0,0–96,5 | $13,4 \pm 18,2$ 1,7–84,6 | $4,7 \pm 6,1$ 0,0–38,7 | $6,7 \pm 8,8$ 0,0–38,6 |
| Бенз(g,h,i)перилен | $69,8 \pm 77,4$ 11,2–221,1 | $47,6 \pm 53,0$ 1,3–205,9 | $35,3 \pm 53,1$ 2,8–294,5 | $61,9 \pm 87,8$ 3,0–494,8 | $57,8 \pm 56,6$ 1,6–231,7 | $30,1 \pm 41,0$ 4,3–306,9 | $35,2 \pm 52,6$ 2,1–279,2 |
| ΣПАУ | $470,9 \pm 368,7$ 120,9–1111,3 | $298,1 \pm 244,3$ 41,1–1291,9 | $268,5 \pm 243,4$ 42,7–1290,9 | $431,9 \pm 432,0$ 33,4–2495,3 | $422,3 \pm 301,7$ 33,9–1127,8 | $335,5 \pm 170,1$ 135,3–987,0 | $335,8 \pm 278,0$ 51,2–1440,6 |

Примечание. n – количество образцов. В числителе – среднее ± стандартное отклонение, в знаменателе – минимальное–максимальное значения.

трацен характерны для почв сельскохозяйственной зоны, т.к., с одной стороны, данные соединения могут иметь педогенное происхождение [6], с другой, могут попадать в почвы в составе инсектицидов. В почвах селитебной малоэтажной и рекреационной зон выявлены повышенные содержания флуорантена, поступающего в почвы, главным образом, вследствие сжигания древесины [2]. Значительная транспортная нагрузка приводит к накоплению таких соединений, как пирен, бенз(a)антрацен, бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)пирен, дибенз(a,h)антрацен и Бенз(g,h,i)перилен.

Выводы. 1. Среднее суммарное содержание ПАУ в почвах функциональных зон уменьшается в ряду: транспортная (470,9 мкг/кг) > селитебная малоэтажная (431,9 мкг/кг) > рекреационная (422,3

мкг/кг) > природная (335,8 мкг/кг) > сельскохозяйственная (335,5 мкг/кг) > производственная (298,1 мкг/кг) > селитебная многоэтажная (268,5 мкг/кг).

2. В составе индивидуальных ПАУ преобладают фенантрен, пирен и флуорантен. При увеличении техногенной нагрузки возрастает значение бенз(g,h,i)перилена, бенз(b)флуорантена и бенз(a)пирена.

3. Автотранспорт является ведущим источником загрязнения почв города, поэтому максимальные средние значения большинства индивидуальных ПАУ наблюдаются в почвах транспортной зоны.

Литература

1. Yan J, Wang L, Fu PP, Yu H. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list // Mutation research. – 2004. – V. 557. – №1. – P. 99–108.
2. Cetin B. Investigation of PAHs, PCBs and PCNs in soils around a Heavily Industrialized Area in Kocaeli, Turkey: Concentrations, distributions, sources and toxicological effects // Science of The Total Environment. – 2016. – V. 560. – P. 160–169.
3. Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е. Полициклические ароматические углеводороды в городских почвах (Москва, Восточный округ) // Почвоведение. – 2011. – № 9. – С. 1114–1127.
4. Cao H., Chao S., Qiao L., Jiang Y., Zeng X., Fan X. Urbanization-related changes in soil PAHs and potential health risks of emission sources in a township in Southern Jiangsu, China // Science of The Total Environment. – 2017. – V. 575. – P 692–700
5. Yang J., Yu F., Yu Y., Zhang J., Wang R., Srinivasulu M., Vasenev V. I. Characterization, source apportionment, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Nanjing, China // Journal of Soils and Sediments. – 2017. – V. 17. – № 4. – P. 1116–1125.
6. Wilcke W. SYNOPSIS Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil — a Review // Journal of Plant Nutrition and Soil Science. – 2000. – V. 163. – № 3. – P. 229–248.
7. Тюменская область. База данных показателей муниципальных образований. URL: <http://www.gks.ru/dbscripts/munst/munst71/DBInet.cgi> (дата обращения 25.03.2018).
8. Физико-географическое районирование Тюменской области / под ред. Н.А. Гвоздецкого. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1973. – 246 с.
9. Теория и практика химического анализа почв / под ред. Л.А. Воробьевой. – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.
10. Ярощук А.В., Максименко Е.В., Борисенко Н.И. Разработка методики извлечения бенз(a)пирена из почв // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение. – 2003. – № 9. – С. 44–46.
11. Sushkova S., Minkina T., Deryabkina (Turina) I., Mandzhieva S., Zamulina I., Bauer T., Vasilyeva G., Antonenko E., Rajput V. Influence of PAH contamination on soil ecological status // Journal of Soils and Sediments. – 2017. – P. 1–11.

ОСОБЕННОСТИ ХЕМОСОРБЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ФОСФАТОВ ПРИ ВЫСОКИХ НАГРУЗКАХ НА ГИДРОКСИДЫ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

А.Ю. Кудеярова

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино;
vnikolaevich2001@mail.ru*

В подверженных техногенному давлению почвах процессу хемосорбции отводится первостепенная роль. Изучение механизмов хемосорбции имеет более чем вековую историю. Однако в связи с усугублением проблем экологического плана, неготовностью к их объяснению и решению стало ясно, что сложившиеся представления о внутрипочвенных процессах с участием техногенных соединений противоречат реально наблюдаемым фактам. Наглядным примером может служить эвтрофирование водоемов в Северо-Западном регионе РФ, где сосредоточен основной массив зафосфаченных кислых почв. Этот факт, обусловленный усилившимся притоком фосфора, не согласуется с представлением о барьерной функции соединений Al и Fe в отношении фосфатов (P) раствора. Считается, что P-анионы прочно связываются в составе мостиковых биядерных металлофосфатных комплексов и поэтому не подвергаются вымыванию из почвы. Ранее показано, что такое представление справедливо лишь для растворов с концентрациями 10^{-6} – 10^{-4} М. При P-концентрациях 10^{-3} – 10^{-2} М мостиковые комплексы разрушаются с образованием моноядерных бидентатных комплексов с циклической структурой, способных переходить в жидкую фазу. Особенности трансформации бидентатных комплексов при более высоких P-концентрациях, не изучаются. Это не позволяет иметь информацию о микропроцессах, происходящих непосредственно в очагах локализации техногенных фосфатов в почве.

Целью данного сообщения являлось изучение специфики хемосорбции P-анионов из растворов с концентрациями, свойственными реакционным зонам гранул аммофоса (1 и 2 М). Объектами исследования служили кристаллические гидроксиды Al и Fe. В работе использовали сканирующую электронную микроскопию, микропробный спектральный анализ, R-дифрактометрию, ИК-спектроскопию. По-

лучены ранее неизвестные данные, расширяющие традиционные представления о характере процессов, происходящих в кислых почвах с участием соединений Al и Fe (сорбентов) и P-анионов раствора.

Показано, что при концентрациях P-растворов 1 и 2 М центрами связывания P-анионов служили не атомы металлов, а атомы P лигандов бидентатных металлофосфатных комплексов. Это приводило к появлению в лигандах группировок с P—O—P-связью. Образование анионных металлопирофосфатных комплексов происходило значительно интенсивнее в системе с Fe, чем в системе с Al. Однако в обоих случаях на стадии образования таких комплексов процесс хемосорбции переходил на качественно новый уровень: резко возрастала интенсивность деструкции сорбентов (рис. 1). Данные указывают на каталитическую активность анионных металлопирофосфатных комплексов в разрушении связей в исходных сорбентах.

Продукты преобразования частицы гидроксида железа в P-растворе, представленные сростками игольчатых кристаллов (рис. 2), относятся к соли $\text{NH}_4[\text{Fe}^{3+}\text{P}_2\text{O}_7]$. Связыванию анионным комплексом $[\text{Fe}^{3+}\text{P}_2\text{O}_7]^-$ подвергались не только катионы NH_4^+ , но и P-анионы раствора, о чем свидетельствует образование на поверхности частицы стекловидной пленки, состоящей из NH_4 -солей как комплексных, так и обычных пирофосфорных кислот.

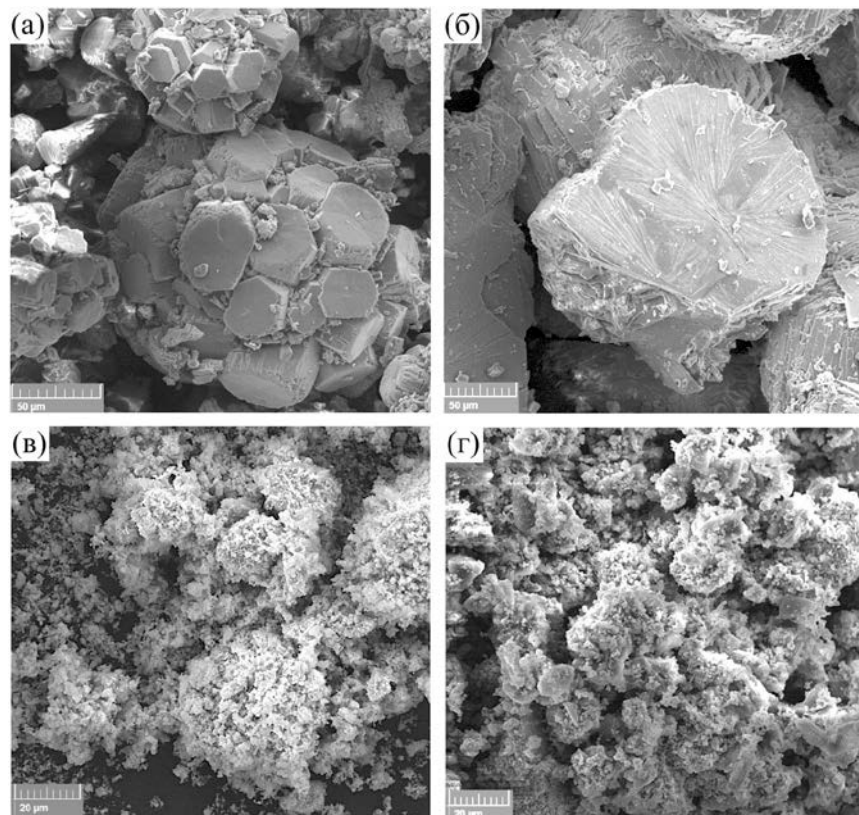


Рис. 1. (а) – Гидроксид Al (контроль); (б) – гидроксид Al (P-раствор); (в) – гидроксид Fe (контроль); (г) – гидроксид Fe (P-раствор).

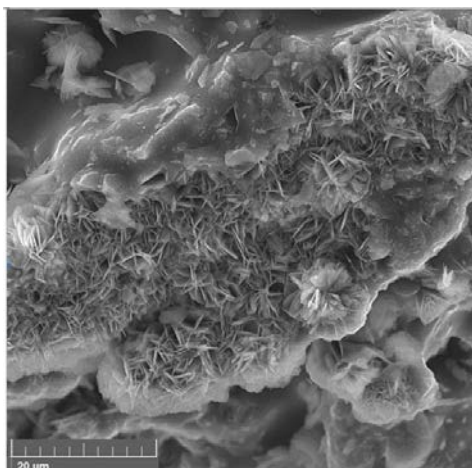


Рис. 2. Пиро-P-пленка на частице гидроксида Fe.

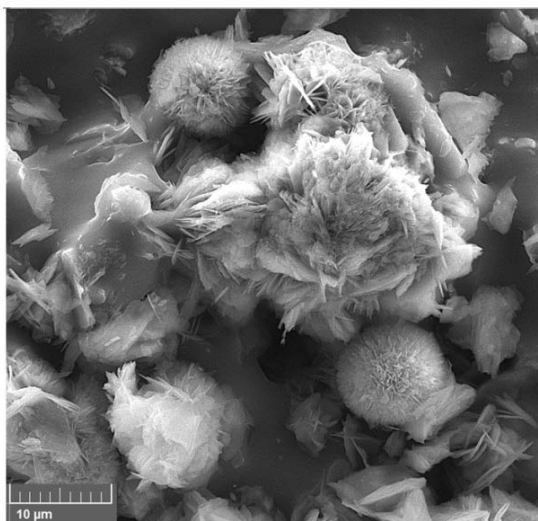


Рис. 3. Комплексные соли (Fe-P).

Восстановленная форма железа в комплексных анионах $[\text{Fe}^{2+}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ и $[\text{Fe}^{2+}\text{P}_2\text{O}_7]^{2-}$ позволяет увязать процесс катализа конденсации дополнительно связанных Р-анионов с особенностью электронной структуры атома Fe (переходный металл, способный к изменению валентности и образованию дативных связей). В лигандах комплексов железа с дативной связью значительно облегчены различные химические реакции, в том числе реакции конденсации. На рис. 3 показана кристаллизация NH_4 -солей указанных комплексных анионов и отделение их от стекловидной фазы простых пирофосфатов. В кристаллизации важную роль играли водородные связи, образуемые пирофосфатными группировками лигандов комплексов с NH- и OH-группами.

Таким образом, процесс хемосорбции Р-анионов гидроксидами Al и Fe при нагрузках, свойственных очагам локализации в почве гранул аммофоса, осуществлялся в несколько стадий, в ходе которых образовывались более реакционноспособные соединения, чем обычные ортофосфаты. Стадия образования бидентатных ортофосфатных комплексов предшествовала стадии образования комплексов с пирофосфатными лигандами, трансформация которых была связана с выделением отдельной фазы пирофосфатов аммония. Полученные данные показали возможность включения в техногенно зафосфаченных почвах нетипичных для природных условий механизмов, способствующих удалению излишков фосфора посредством образования растворимых соединений (делокализации).

ВЛИЯНИЕ ДОБЫЧИ БОКСИТОВ НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ НА СЕВЕРО-ВОСТОКЕ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ (РЕСПУБЛИКА КОМИ)

Е.Г. Кузнецова, Т.Н. Пыстина, Е.В. Жангуров

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; zhan.e@mail.ru

В Республике Коми промышленная добыча бокситов производится с 1998 г. на Средне-Тиманском бокситовом руднике (СТБР). Разработка Вежаю-Ворыквинского месторождения ведется карьерным способом и сопровождается уничтожением почвенно-растительного покрова на значительной по площади территории. В процессе эксплуатации рудника происходит также аэрогенное загрязнение почв и растительности на прилегающих к техногенным объектам участках. Основным источником загрязнения является красная бокситовая пыль, образующаяся практически на всех этапах производства, начиная с проведения взрывных работ и заканчивая погрузкой руды в железнодорожные составы. Пыль содержит преимущественно оксиды алюминия, железа, кремния и титана, а также тяжелые металлы (никель, хром, цинк, свинец, медь, стронций, кобальт и др.).

С целью выявления последствий техногенного воздействия на природные системы на территории расположения СТБР специалистами Института биологии Коми НЦ УрО РАН с 2002 г. проводятся комплексные наблюдения (экологический мониторинг) за состоянием и загрязнением основных компонентов лесных ландшафтов – почв и растительного покрова.

На прилегающих к производственной зоне лесных участках в 2002–2003 и 2010 гг. было организовано 15 базовых площадок - пунктов постоянных наблюдений (ППН) площадью 300 м^2 каждая. Расположение ППН подбиралось таким образом, чтобы они находились на разном удалении от промышленных объектов в импактной и фоновой зонах с учетом розы ветров и предполагаемого стока загрязняющих веществ. Все пункты расположены на однородных дренированных участках водоразделов в

коренных ельников зеленомошных. На ППН ежегодно выполняется обследование состояния древесного яруса, напочвенного покрова, лишенобиоты и бриофлоры. На пяти мониторинговых площадках (ППН 1, ППН 5, ППН 6, ППН 11, ППН 15) производится отбор образцов растений (напочвенных мхов, эпифитных лишайников) и почв для определения содержания загрязняющих веществ. Пункты ППН 1 и ППН 11 расположены в зоне влияния карьеров, ППН 5 и ППН 6 – в зоне влияния шихтовального склада. ППН 15 – условно фоновая площадка, удалена на 2,5 км от промышленных объектов.

Почвенный покров на площадках имеет сходный характер, его формируют почвы, которые характерны для рассматриваемой территории (глеподзолистые, буроземы).

Образцы почв на химический анализ отбираются один раз в два года из верхних горизонтов – органогенного А0 (подстилки) и расположенного под ним минерального А2, образцы растений – ежегодно. Химический анализ образцов почв и растений проводится в экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН по аккредитованным методикам. В почвах определяются: рН, содержание обменных Са и Mg, оксидов железа и алюминия (по Тамму). Анализ элементного состава почв и растений выполняется с применением метода оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе «SPECTRO CIROS-CCD».

В связи с отсутствием единых нормативов ПДК тяжелых металлов для растений были использованы показатели нормального и предположительно максимального их содержания, приведенные в работе С. Мелстеда (Melsted, 1973, по: Ильин, 1991). Нормирование содержания Al дано по работе Е. Ниебоера с соавторами (Nieboer et al., 1978).

По результатам многолетних наблюдений за состоянием древесного полога и нижних ярусов лесных сообществ не выявлено значительных повреждений деревьев ели и травяно-кустарничкового и мохового покрова на большинстве пунктов наблюдений.

Наблюдения в начальный период проведения экологических работ (2002–2009 гг.) указывали на устойчивую тенденцию накопления всех анализируемых элементов (Al, Fe, Mn, Zn, Pb, Ni, Cu) растениями даже на территориях, принятых за фоновые. Основными поллютантами являются Al и Fe, в меньшей степени Ni, Mn и Pb.

Максимальные концентрации загрязняющих веществ отмечены на ППН, расположенных вблизи шихтовального склада, карьера и вдоль автомобильных дорог. Наибольшая кратность накопления зафиксирована для железа и алюминия. Так, на самой загрязненной ППН 6 их содержание за данный период наблюдений в лишайниках возросло в 48 и 62 раз, во мхах – в 6 и 11 раз соответственно.

С 2010 по 2017 гг. содержание многих металлов в растениях на большинстве ППН стабилизировалось, несмотря на возрастающий объем добычи руды. Связано это, по-видимому, с ограниченными способностями мхов и лишайников к биологической аккумуляции химических элементов и особенностями химического состава бокситовой пыли. Статистически значимое увеличение накопления металлов за второй период зафиксировано в основном на ППН 1: в лишайниках – меди, во мхах – меди, железа и алюминия. Несмотря на стабилизацию показателей, содержание некоторых металлов (Al, Fe, Ni, Mn и Pb) значительно (в десятки раз) превышает нормальное и предположительно максимальное значения, установленные для растительных образцов. Так, на ППН 6 в 2017 г. содержание алюминия в талломах лишайников достигало 22 тыс. мкг/г, что в 40 раз больше, чем на условно чистом участке ППН 15 и в 44 раза превышает норму, которая составляет 150–500 мг/кг (Nieboer et al., 1978).

Почвы на рассматриваемой территории характеризуются низкими значениями рН (4,0–5,3), содержание гумуса в верхних минеральных горизонтах невысокое, питательные элементы (N, P, K) и обменные основания (Ca, Mg) за счет биогенного накопления сосредоточены в подстилке. В процессе мониторинга заметных изменений данных показателей в почвах на ППН не выявлено.

За время наблюдений количество подвижных форм оксидов алюминия в почвах на ППН изменялось в интервале 0,16–0,76%, оксидов железа – 0,12–1,19%, что находится в пределах пространственной изменчивости. Относительно повышенное количество оксидов алюминия и железа в верхних минеральных горизонтах по сравнению с органогенными обусловлено, главным образом, их накоплением в виде комплексных соединений с органическим веществом, что характерно для глеподзолистых почв.

В начальный период наблюдений аэрогенное загрязнение почв было незначительно. В дальнейшем, начиная с 2007 г. отмечена устойчивая тенденция повышения содержания кислоторастворимых форм алюминия, железа, некоторых тяжелых металлов на ППН, расположенных вблизи карьеров и шихтовального склада. Так, в 2013 г. на ППН 11 в органогенном горизонте почвы количество валового алюминия и железа по сравнению с фоном (ППН 15) было в 4 раза выше, меди в 24 раза, никеля и кобальта в 3 раза. В 2016 г. на ППН 6 содержание валового Al превышало фоновое в 7 раз, Fe – в 8, Mn – в 4, Pb – в 3, Ni, Cu и Co – в 6 раз.

Большое количество ТМ, алюминия, железа и марганца в органогенных горизонтах по сравнению с минеральными связано с биогенной аккумуляцией этих элементов в результате пылевого загрязнения, особенно на ППН, расположенных вблизи шихтовального склада и карьеров.

Таким образом, пылевые выбросы в меньшей степени загрязняют почвы в зоне влияния СТБР по сравнению с растительностью. Напочвенный покров, который образуют в основном мхи, выполняет барьерные функции. В соответствии с санитарно-гигиеническим нормированием (ГН 2.1.7.2041-06, ГН 2.1.7.2042-06) современный уровень содержания загрязняющих веществ в почвах определяется как удовлетворительный. Вместе с тем, в последние годы тенденция загрязнения почв бокситовой пылью сохраняется. Для выявления существенных изменений свойств почв и обнаружения критического уровня накопления в них поллютантов при эксплуатации Средне-Тиманского бокситового рудника необходимы долговременные наблюдения.

ВОЗМОЖНОСТИ АДАПТАЦИИ ДУБА ЧЕРЕШЧАТОГО (*Quercus robur*) К ЗАСОЛЕНИЮ И ЗАГРЯЗНЕНИЮ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Н.Ю. Кулакова, А.В. Колесников

Институт лесоведения РАН, с. Успенское Одинцовского р-на Московской области; nkulakova@mail.ru

Введение. Загрязнение городских экосистем становится препятствием для создания жизнестойких древесных насаждений. Хотя влияние комплекса факторов на развитие взрослых древесных растений делает затруднительной разработку для насаждений ПДК различных поллютантов, аккумулирующихся в почве, сопряженное исследование загрязнения экосистем и морфологических и биохимических показателей состояния растений позволяет оценить возможность адаптации вида к загрязнению, рекомендовать породы для использования в озеленении и меры по улучшению виталитета растений. Дуб черешчатый приспособлен к широкой амплитуде экологических условий, в лесостепи адаптируясь к засолению почв не токсичными солями, но не выдерживая даже слабое содовое засоление. (Каплина, Кулакова, 2015). Исследование московских почв у автомагистралей показало, что содержание ионов Na^+ и HCO_3^- может достигать в них 5 и 17 смоль(экв)/кг почвы соответственно (Никифорова и др., 2014). В связи с этим представлялось интересным исследовать состояние насаждений дуба черешчатого в экстремальных условиях Москвы и в аридных условиях лесостепи на засоленных почвах.

Целью работы было сопряженное исследование загрязнения почв и снежного покрова тяжелыми металлами и легкорастворимыми солями, а также санитарных и биохимических показателей состояния деревьев дуба черешчатого (сезонная динамика содержания моно- и дисахаров, содержание сахаров и крахмала по окончании вегетационного периода в ветвях деревьев; содержание Pb, Zn в ветвях и листьях; Na в листьях дуба) на двух пробных площадях в Москве: у автомагистрали (55°75' в.д.; 37°82' с.ш.) и в парке (55°77' в.д.; 37°82' с.ш.), в разной степени подверженных влиянию автотранспорта и воздействию антигололедных смесей. На каждой площадке исследовалось по 6 деревьев старшего онтогенетического состояния I класса бонитета. Рассматривались также биохимические и морфологические показатели состояния деревьев и данные по засолению почв в насаждение дуба старшего онтогенетического состояния на серых метаморфических слабозасоленных осолоделых почвах лесостепной зоны (Теллермановский стационар ФГБУН ИЛАН РАН).

Методы. Анализ водной вытяжки из почвы и талой воды проводился по следующим методикам: Кальций и магний (Ca и Mg) – трилометрическим способом ПНД Ф 14.1:2.95-97; натрий (Na) – пламенно-фотометрическим методом ПНД Ф 14.1:2:4.138-98; хлориды (Cl) – титриметрическим методом, ПНД Ф 14.1:2.96-97; сульфаты (SO_4) – ПНД Ф 14.1:2:4.157-99; свинец (Pb) и цинк (Zn) методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (в талой воде – ПНД Ф 14.1:2:4.214-06, подвижных форм свинца и цинка в почве – ГОСТ 27593-88, в тонких ветвях и листьях дуба – ГОСТ 29929).

Определение значений pH почв – в водной суспензии при соотношении почва : вода, равном 1 : 5.

Определение содержания моно- и дисахаров в тонких ветвях и листьях дуба черешчатого – по методу Соловьева.

Крахмал из органов и тканей извлекали хлорной кислотой по методу Пьючера, его содержание определяли по количеству образованной в результате кислотного гидролиза глюкозы глюкозооксидазным методом.

Определение Na и K в листьях проводили в водной вытяжке из листьев при соотношении образец : вода, равном 1 : 5 после одночасового настаивания при температуре 45°C и 10-минутного центрифугирования при 3000 об/мин.

Результаты и обсуждение. Сравнение двух пробных площадей у автотрассы и в парке по количеству поступающих поллютантов выявило значительные различия между ними: в среднем за один зимний месяц поступление натрия на первой пробной площади было в 7 раз, хлоридов и кальция – в 4 раза, сульфатов и свинца – в 2 раза, цинка – в полтора раза выше, чем на второй. В летний период с пылью и аэрозолями, аккумулирующимися на листьях деревьев, у дороги поступало в 1,6 раза больше свинца и цинка, чем в парке.

В почвах обоих участков было зафиксировано высокое содержание подвижных форм свинца и цинка: в почве пробной площади у магистрали цинка до 84,28 мг/кг почвы и свинца до 26,2 мг/кг, что было в 1,8–1,6 раз больше, чем на участке в парке. Значения содержания свинца и цинка в листьях дуба на двух площадках достоверно не различались. Свинец малоподвижен в растениях, его концентрация в листьях была ниже, чем в почве: коэффициент накопления равнялся 0,4 на участке у магистрали и 0,6 в парке. Цинк аккумулируется в растительных тканях и его содержание в листьях дуба у магистрали было в 7, а в парке – в 14 раз выше, чем в почве. Таким образом, в парке коэффициент накопления цинка в листьях дуба был в два раза, а свинца в полтора раза выше, чем на участке у автотрассы. Это связано, вероятно, с более низкими значениями рН в почве парка, способствующими большей подвижности тяжелых металлов в почве.

Весной отмечалось хлоридно-натриево-кальциевое засоление почв средней степени у магистрали и слабое в парке. Концентрация карбонат и бикарбонат ионов в верхних 10 см гумусового горизонта достигала у магистрали 0,81, хлора – 4,6, натрия – 4,1 смоль(экв)/кг почвы, в парке – 0,3; 1,2 и 1,0 смоль(экв)/кг соответственно. В июле почвенный профиль на обоих участках был освобожден от легкорастворимых солей. В образцах листьев дуба, собранных в мае на пробной площади у дороги, наблюдалось повышение содержания натрия относительно образцов, отобранных в парке – $0,41 \pm 0,13$ и $0,03 \pm 0,03$ мг/г соответственно. В лесостепной зоне слабое сульфатно-кальциевое засоление почв дубравы носит постоянный характер. Состав солей изменялся по мере продвижения от центра дубравы к опушке леса, занятой сухостепной травянистой растительностью: концентрация ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} увеличивалась от 0,7 до 2,6 смоль(экв)/кг почвы, концентрация иона натрия – от 2,2 до 3,7 смоль(экв)/кг почвы. Пограничным для распространения дуба в условиях аридного климата лесостепи являлась концентрация карбонат- и бикарбонат-ионов 3,6, а Na – 4,7 смоль(экв)/кг почвы.

Содержание пластических углеводов в тканях растений характеризует их потенциальную возможность к адаптации в неблагоприятных условиях среды. Сравнение двух московских участков показало весьма схожую сезонную динамику значений суммы моно- и дисахаров в ветвях дуба и близкие значения суммы моно-, дисахаров и крахмала, измеренных в ноябре: $136,26 \pm 9,22$ мг/г в ветвях деревьев у магистрали и $146,38 \pm 12,62$ мг/г в парке. Различалось соотношение фракций моно- и дисахаров в ветвях деревьев в весенний период на двух участках. И относительное, и абсолютное содержание дисахаров в марте (начало сокодвижения) в ветвях деревьев у магистрали было достоверно выше, чем в парке, что связано с необходимостью поддержания низкого водного потенциала в течение более сильного, чем на другой пробной площади, весеннего засоления почв. Известно, что сахароза участвует в поддержании осмотического давления в ситовидных трубках флоэмы (Павлов, 2006), часто служит основной транспортной формой углеводов во флоэме (Галибина, 2014).

Концентрация неструктурных углеводов зависит как от сезонной динамики процессов метаболизма, так и от климатических условий, поэтому сравнение московских насаждений и дубравы в лесостепной зоне по этим параметрам мы не проводим. Полученные данные (Каплина, Кулакова, 2015) по составу неструктурных углеводов в ветвях и листьях деревьев исследуемой дубравы в Теллермане и у деревьев дуба, растущих в нескольких километрах от нее на серых лесных незасоленных почвах, также свидетельствовало о более высоком содержании фракции дисахаров в ветвях деревьев на засоленных почвах.

Оценка состояния деревьев по морфологическим признакам выявила различия в состоянии листьев на участках в Москве: в июле поражение некрозом листьев составило около 10% от площади листовой поверхности у деревьев рядом с магистралью, в парке некроз листьев практически отсутствовал; в августе площадь некротизированной ткани составила 25–35% и 5–15% от площади листовой поверхности у деревьев у дороги и в парке соответственно. В лесостепной дубраве площадь некротизированных тканей листьев составила 30–40%.

Прирост ветвей, измеренный в ноябре, у деревьев парка был 38 ± 12 см, у деревьев рядом с магистралью – 32 ± 14 см. Размер листовых пластин на двух участках также достоверно не различался.

Выводы. Весеннее хлоридно-натриево-кальциевое засоление почв средней степени не вызывает гибель деревьев дуба черешчатого, не адаптированного к постоянному слабому засолению почв токсичными солями, из-за промывного режима почв и освобождения почвенного профиля от токсичных ионов летом.

Весеннее засоление почв приводило к увеличению концентрации натрия в листьях дуба, что, наряду с воздействием агрессивных газов и аэрозолей, вызывало образование некротизированных тканей на листьях дуба.

Несмотря на значительную площадь некрозов листьев у деревьев, растущих рядом с магистралью, примерно одинаковое содержание неструктурных углеводов в ветвях дуба на разных по степени загрязнения участках при близких показателях роста ветвей деревьев свидетельствуют о высоком потенциале адаптации дуба черешчатого старшего онтогенитического состояния к условиям автотранспортного загрязнения.

Несмотря на существенные различия в поступлении и аккумуляции тяжелых металлов в почве, их концентрация в ветвях и листьях дуба мало различалась на разных площадках в Москве и контролировалась, очевидно, значениями рН почвы.

Близкое содержание Pb и Zn в листьях дуба у деревьев с различным проявлением некроза листьев, свидетельствует о слабом влиянии содержания этих элементов на формирование некротических тканей.

Вероятно, одним из способов улучшения виталитета дубовых насаждений у магистралей может быть весенний полив деревьев для более быстрого удаления токсичных солей из почвенного профиля.

Литература

- Галибина Н. А. Динамика неструктурных углеводов в органах и тканях двухлетних сеянцев *Betula pendula* и *Betula pubescence* в период вегетации / Н.А. Галибина и др. // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. – 2014. – № 5. С. 108–116.
- Каплина Н. Ф. Содержание неструктурных углеводов в органах дуба черешчатого в условиях южной лесостепи европейской части России / Н.Ф. Каплина, Н.Ю. Кулакова // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Лес. Экология. Природопользование. – 2015. – № 4 (28). – С. 84–97.
- Никифорова Е.М. Мониторинг засоления снега и почв Восточного округа Москвы противогололедными смесями / Е.М. Никифорова, Н.Е. Кошелева, Д.В. Власов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 11-2. – С. 340–347
- Павлов И.Н. Древесные растения в условиях техногенного загрязнения / И.Н. Павлов // Улан-Удэ: Изд-во Бурятского науч. центра СО РАН, 2006.

СОДЕРЖАНИЕ И ПРОФИЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Cu, Pb, Zn и Cd В ПОЧВАХ РЯДА РЕКРЕАЦИОННЫХ ЗОН г. МОСКВА

В.О. Куликов, А.В. Кирюшин

Факультет почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва; akiriushin@mail.ru

Загрязнение почв рекреационных территорий тяжелыми металлами в настоящее время нуждается в серьезных исследованиях. Ввиду изменения транспортной нагрузки и периодического обновления почв города Москвы существует необходимость изучения содержания ряда наиболее распространенных в городской среде и опасных с экологической точки зрения тяжелых металлов – меди, цинка, свинца и кадмия. Кроме того, при планировании и проведении работ по благоустройству городских территорий нужно учитывать распределение металлов, в том числе подвижных их форм, по профилям почв. Таким образом, целью работы стала характеристика содержания тяжелых металлов (ТМ) и их распределение по профилям почв рекреационных зон г. Москвы на примере столичных парков. Основной задачей работы было определение общего содержания и содержания подвижных форм Cu, Zn, Pb и Cd в генетических горизонтах ряда почв парковых зон г. Москвы и выявление закономерностей распределения металлов по профилям исследуемых почв.

Объектами исследования стали почвы следующих рекреационных территорий г. Москвы.

1. Рекреационная зона МГУ им. М.В. Ломоносова (урбанозем маломощный карбонатсодержащий мелкосуглинистый на техногенных отложениях).
2. Филиал ботанического сада МГУ им. М.В. Ломоносова на Проспекте Мира, известный как «Аптекарский огород» (урбанозем мощный карбонатсодержащий супесчаный на техногенных отложениях, подстилаемых флювиогляциальными отложениями, рекреазем маломощный карбонатсодержащий связно-песчаный на техногенных отложениях).
3. Мемориальный сад филиала музея Л.Н. Толстого в Хамовниках (урбанозем карбонатсодержащий маломощный супесчаный на техногенных отложениях, агрозем карбонатсодержащий железометаморфический среднемощный легкосуглинистый на флювиогляциальных отложениях).

Для определения общего содержания ТМ в почвах использовался метод разложения образцов 5М раствором азотной кислоты по ГОСТ Р 53218-2008. Для извлечения подвижных форм ТМ использовался ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8. Количественное определение тяжелых металлов проводилось методом ААС с пламенной атомизацией пробы.

Результаты и обсуждение. В профиле урбанозема на территории МГУ происходит накопление всех форм металлов за исключением подвижного кадмия в верхнем горизонте UR 1, затем снижение к горизонту UR 2. Общее содержание всех металлов, кроме меди, увеличивается от горизонта UR 2 к горизонту ТСН. Содержание подвижных форм к горизонту ТСН понижается.

В обоих профилях на территории Аптекарского огорода профильное распределение аналогично для всех металлов: повышение содержания, особенно кислоторастворимых форм, извлеченных 5М азотной кислотой, к центральной части профиля с дальнейшим понижением к породе. Исключение составляет кадмий.

В профиле урбаногема на техногенных отложениях в саду филиала музея Л.Н. Толстого в Хамовниках распределение изучаемых тяжелых металлов неравномерно и их содержание варьирует: уменьшается вниз по профилю, затем повышается в погребенных горизонтах АУ и АУ. В профиле агрогема на флювиогляциальных отложениях на той же территории наблюдается постепенное снижение содержания всех форм тяжелых металлов по профилю, за исключением кадмия, его содержание не меняется.

Максимальный уровень загрязнения в отношении всех изученных металлов, кроме кадмия, наблюдается в почве на территории МГУ, что может быть связано с повышенной транспортной нагрузкой на микрорайон «Ленинские горы» и прилегающие территории. В большинстве почв содержание всех форм меди снижается вниз по профилю с увеличением в горизонте ТСН (техногенный горизонт образованный при строительстве МГУ), что связано с постоянным обновлением верхней части профиля. Профильное распределение всех форм цинка имеет тенденцию к снижению вниз по профилю за исключением почвы на территории МГУ и Аптекарского огорода, где наблюдается накопление цинка в техногенных горизонтах. Профильное распределение свинца различно в разных почвах, в наименее затронутых антропогенным преобразованием почвах его содержание снижается вниз по профилю; в почвах с погребенными горизонтами содержание свинца с глубиной увеличивается. Содержание и кислоторастворимого, и подвижного кадмия во всех почвах крайне низкое.

АГРОЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ УГОДИЙ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ООО «НЛМК-КАЛУГА»

Д.Н. Курбаков, В.К. Кузнецов, И.В. Гешель, Е.В. Сидорова
ВНИИРАЭ, Обнинск Калужской области; rirae70@gmail.com

Техногенное загрязнение окружающей среды – один из наиболее значимых факторов, дестабилизирующих естественные и искусственные экологические системы. Загрязнение почв поллютантами различной природы (тяжелые металлы, радионуклиды, пестициды, органические токсические соединения) наблюдается во всех промышленно развитых регионах России. Наиболее высокие уровни загрязнения характерны для территорий, прилегающих к крупным промышленным агломерациям с приоритетом металлургического производства, химической промышленности и машиностроения [1]. При этом масштабы загрязнения в значительной степени зависят от характера размещения производительных сил, т.е. их распределения по территории в соответствии с природными, демографическими и социально-экономическими условиями районов и их локализации на определенных участках, исходя из соответствия условий территории технологическим требованиям производства. В связи с этим в зонах воздействия промышленных предприятий и радиоактивно опасных объектах необходимо постоянное проведение мониторинговых работ по содержанию тяжелых металлов и радионуклидов в почвах, сельскохозяйственных растениях и продукции сельского хозяйства.

23 июля 2013 г. в индустриальном парке «Ворсино» Калужской области состоялось открытие электрометаллургического завода нового поколения ООО «НЛМК-Калуга». Обследование сельскохозяйственных угодий, проводилось на разном удалении и разных направлениях от данного промышленного предприятия (Калужская и Московская обл.). Основной целью исследований являлось определение показателей содержания химических элементов в почвах и сельскохозяйственной растительности до выхода на полную мощность производства металлургического завода, а также закладка сети наблюдений за содержанием тяжелых металлов (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn, Mn, Fe) в почве и урожае сельскохозяйственных культур в зоне возможного воздействия ООО «НЛМК-Калуга» с целью мониторинга изменения экологической обстановки.

Закладка сети мониторинга и определение уровней загрязнения сельскохозяйственных угодий в зоне воздействия объектов проводилось на основании «Методических рекомендаций по выявлению деградированных и загрязненных земель», М., 1995. В соответствии с их требованиями контроль за загрязнением почв ведется по 4–8 румбам.

Отбор проб почв и растений вокруг Калужского научно-производственного электрометаллургического завода проводился по 7 румбам (рисунок). В зависимости от характера распределения сельскохозяйственных угодий по маршруту обследования, отбор проб почв и растений по всем выбранным направлениям проводился с шагом 0,3–5 км. Максимальное расстояние от ООО «НЛМК-Калуга» составляло 25 км, минимальное – 0,8 км.

Отбор точечных проб на каждом поле проводился почвенным буром по 2-м диагоналям. Смешанный образец составлялся не менее чем из 10-15 индивидуальных образцов, равномерно размещенных на участке. Индивидуальные пробы объединялись, тщательно перемешивались, затем брался смешанный образец весом не менее 0,5 кг. Глубина отбора индивидуальных и смешанных проб на пахотных угодьях составляла 0–20 см, а на сенокосах и пастбищах отбирался слой 0–10 см [2,3].



Участки отбора проб в 30-км зоне воздействия «НЛМК-Калуга»

Отбор проб растений проводился в период уборки урожая одновременно с отбором проб почвы. Одна объединенная проба составлялась не менее, чем из пяти точечных проб, отобранных по методу «конверта». Учетная площадь (в зависимости от продуктивности посевов) составляла 1 или 2 м². Растения срезались на высоте не менее 3–5 см. Пробы разделялись на основную и побочную продукции. Объединенная проба составляла массу 1,0–1,5 кг натуральной влажности [3].

Результаты исследований показали, что накопление тяжелых металлов в растениях в большинстве случаев не превышает нормативных значений и незначительно различается в зависимости от направления и расстояния от ООО «НЛМК-Калуга». Вместе с тем в ряде случаев в травостое многолетних трав наблюдается превышение предельно допустимых нормативов содержания Fe. Данное обстоятельство, вероятно, обусловлено тем фактом, что вблизи ООО «НЛМК-Калуга» имеется большое количество малоплодородных залежных земель, на которых длительное время не проводились какие-либо агрохимические мероприятия, и в частности известкование, что способствует увеличению кислотности почв и возрастанию подвижности тяжелых металлов в системе почва-растение.

Установлено также, что содержание естественных радионуклидов в почвах района исследований, соответствует обычному радионуклидному составу поверхностных слоев почв, характерных для Европейской части Российской Федерации. При этом среднее содержание ⁴⁰K составляло 707,8 ± 34,8 Бк/кг, ²²⁶Ra – 31,0 ± 1,2 Бк/кг, ²³²Th – 40,8 ± 1,3 Бк/кг.

В растительности также были определены средние значения удельной активности, которые составляли для ¹³⁷Cs 0,59 ± 0,24, ⁴⁰K – 376,9 ± 21,0 Бк/кг, ²²⁶Ra – 2,7 ± 0,5 Бк/кг, ²³²Th – 2,4 ± 0,8 Бк/кг. Превышений нормативных значений ПДК не обнаружено. Спектр искусственных радионуклидов в почвах определяется долгоживущими ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr, выпавших в результате глобальных выпадений и аварии на Чернобыльской АЭС, и полностью укладывается в диапазон фоновых значений.

Таким образом, в результате проведенных исследований была разработана и организована сеть агроэкологического мониторинга аграрных экосистем в предпусковой период эксплуатации ООО НЛМК-Калуга. Проведение в дальнейшем аналогичных работ позволит оперативно реагировать на изменение экологической обстановки в данном регионе.

Литература

1. Курбаков Д.Н., Панов А.В., Сотникова Н.А. База данных по эффективности технологий ведения земледелия на территориях, загрязненных тяжелыми металлами // Электронный научно-производственный журнал «АгроЭкоИнфо». 2017. №3. 9 с.
2. Методические указания по проведению локального мониторинга на реперных участках. М., 1996.
3. Методические указания по обследованию почв сельскохозяйственных угодий и продукции растениеводства на содержание тяжелых металлов, остаточных количеств пестицидов и радионуклидов. М., 1995.

**ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА
НА ХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ГУМУСА ПОЧВ**

Г.Н. Курочкина

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино;
colloid41@rambler.ru*

Введение. Обеспечение экологической безопасности при эксплуатации ракетного топлива связано с оценкой реакции природных систем на скоротечные воздействия его компонентов. Прежде всего это относится к почве как основному накопителю, преобразователю и хранителю загрязняющих веществ. Главной экологической функцией почвы в биосфере является функция катаболизма – окислительно-восстановительный процесс трансформации сложных органических веществ. При биохимическом окислении органического вещества почвы образуются гуминовые кислоты, содержащие хиноидные группировки. Обладая акцепторными свойствами, они поглощают имеющиеся или попадающие в почву загрязняющие вещества с донорными свойствами. К числу таких веществ относится основной и наиболее токсичный компонент ракетного топлива (КРТ) – несимметричный диметилгидразин (НДМГ), относящийся к классу органических аминов и обладающий сильными восстановительными свойствами. При взаимодействии хиноидных группировок гуминовой кислоты с органическими аминами, в том числе НДМГ и его метаболитами, по-видимому, могут образовываться комплексы типа хингидрона. Последние обеспечивают появление свободных радикалов в почвенной системе и повышают ее химическую активность. Поэтому «свободные радикалы» являются важной характеристикой химической активности почвы и определяются количеством парамагнитных центров.

В работе использовали ЭПР-спектроскопию как прямого метода изучения органического вещества почвы в нативном состоянии без ее разрушения, что дает возможность определять структурные и функциональные параметры органического вещества почвы, а также получать оперативную информацию на молекулярном уровне о состоянии почвы на стадии изменения химической активности почвенного гумуса при антропогенном загрязнении почвы. Следовательно, изучение методом ЭПР отклика почв на воздействие КРТ на ранних стадиях изменения парамагнитной активности почвенного гумуса, является актуальной задачей.

Целью работы был модельный эксперимент с использованием метода ЭПР-спектроскопии по оценке влияния азот- и углеводородсодержащих компонентов ракетного топлива на парамагнитную активность гумуса почв различного типа. Решалась следующая задача: на примере разных типов почв провести математический анализ влияния концентрации НДМГ на интенсивность спектра ЭПР.

Объекты и методы исследований. Изучались серая лесная среднесуглинистая и дерново-подзолистая супесчаная почвы (Московская обл.) и темно-каштановая горная почва (Монголия). Выбранные почвы различались физико-химическими показателями и гранулометрическим составом. Содержание гумуса в пахотном горизонте (0–20 см) серой лесной почвы, %: $2,3 \pm 0,05$; рН солевой: $5,5 \pm 0,07$; гидролитическая кислотность, мг-экв./100 г: $2,4 \pm 0,09$; сумма обменных оснований, мг-экв./100 г: $17,8 \pm 0,52$; физическая глина, %: $37,4 \pm 0,31$; физический песок, %: $62,6 \pm 0,31$; частицы менее 0,001 мм, %: $14,3 \pm 0,28$. Содержание гумуса в дерново-подзолистой почве – 1,5–2,0 %, в темно-каштановой – до 6–8%. По гранулометрическому составу темно-каштановая почва относится к легким песчаным разновидностям.

В качестве загрязняющих веществ (ЗВ) использовали разные классы химических соединений: азотсодержащие – основной и наиболее токсичный компонент ракетного топлива – несимметричный диметилгидразин (НДМГ), а также его аналоги – органические основания моноэтаноламин (МЭА) и тетраметилендиамин (ТМДА). Использовали также углеводород-содержащие компоненты топлива (бензин, керосин, дизельное топливо и моторное масло). Для сравнения воздействия на активность гумуса почв изучали также влияние неорганических веществ – азотной и серной кислот, бихромата калия, перекиси водорода. НДМГ – это жидкое ракетное топливо, производное гидразина ($(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$), pK_a при 25°C = 7,12 (восстановитель). Предельная допустимая концентрация (ПДК) его в почве составляет 0,1 мг/кг. НДМГ вносили в почву в довольно высоких дозировках – от 0,05 до 2 г на кг почвы до (20000 ПДК). Высокие дозировки обусловлены необходимостью исследования буферных свойств почвы и способности ее к самоочищению при аварийных ситуациях, связанных с эксплуатацией РТ – выбросы, разливы и т.д..

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре типа РЭ-1306 при амплитуде модуляции 0,6–1,05 Э. Парамагнитная активность исходных и загрязненных почв оценивалась методом ЭПР по трем параметрам: g-фактору, ширине, форме спектра и его интенсивности.

Обсуждение результатов. На примере серой лесной почвы установлено, что спектры гумусового (0–10 см) и иллювиального (30–50 см) горизонтов почв резко различаются: для первого он представляет собой сочетание ряда широких линий и достаточно сильных узких синглетных сигналов с

двумя g -факторами – $2,0031 \pm 0,0002$ и $1,9964 \pm 0,0002$. Они принадлежат различным парамагнитным центрам (ПМЦ), т.е. различным свободным радикалам органической природы. Для иллювиального горизонта, где содержание гумуса снижается до 0,2–0,5%, спектр представляет собой восходящую размытую полосу, что затрудняет определение g -фактора гумусового вещества. Такая же зависимость от глубины горизонта отмечается и для дерново-подзолистой почвы. Для темно-каштановой почвы обнаружена расширенная линия спектра (типа гауссовой кривой) с одним значением синглетного сигнала g -фактора, равным $2,0031 \pm 0,0002$. Значительные различия изученных почв установлены и по интенсивности спектров ЭПР. Интенсивность линии ЭПР – это площадь под кривой ЭПР. Эта величина пропорциональна числу парамагнитных частиц и характеризует химическую активность почвы. Наиболее высокая интенсивность спектра установлена для темно-каштановой почвы.

При загрязнении всех почв азотсодержащими органическими веществами, установлена одинаковая закономерность изменения интенсивности спектра: при малых концентрациях загрязнителя выявлено повышение интенсивности спектра по сравнению с контролем, что указывает на инициировании процесса образования ПМЦ. Например, для серой лесной почвы при концентрациях НДМГ от 50 до 100 мг/кг почвы выявлено повышение интенсивности спектра на 55–89%, а для МЭА и ТМЭД – при более высоких дозах и в широком интервале концентраций. Подобный эффект установлен и для темно-каштановой почвы. При малых дозировках (50–100 мг/кг почвы) НДМГ инициирует реакцию образования радикалов и повышает химическую активность почвы на 46–50%. Дальнейшее повышение концентрации НДМГ и его аналогов постепенно снижают интенсивность спектра и расширяют линию спектра, не изменяя значений g -фактора. Это указывает на снижение химической активности почвенного гумуса, не вызывая его разрушения. Следовательно, гумус может выполнять роль защитного барьера от стрессовых воздействий азотсодержащих органических ЗВ, обеспечивая устойчивость почвы к «экологическим катастрофам по принципу «вид–добавка–доза–эффект».

При воздействии на серую лесную почву углеводов изменения в параметрах спектра ЭПР также зависят как от доз загрязнителя, так и от его свойств. Например, в присутствии даже значительных доз летучего бензина парамагнитная активность (ПМА) – по интенсивности спектра изменяется незначительно (на 2% по сравнению с контролем). Однако в присутствии высоких дозировок моторного масла величина ПМА для серой лесной почвы снижается на 24%, но с сохранением значения g -фактора. И только для темно-каштановой почвы большие дозы моторного масла приводят к уширению полосы поглощения спектра ЭПР и снижению возможности определения g -фактора, что свидетельствует о начале деструкции почвенного гумуса.

Более жесткое и разрушающее воздействие на почву оказывают неорганические вещества: серная и азотная кислоты, щелочь и перекись водорода. Эти вещества снижают парамагнитную активность почвы на 20–40%, вызывают изменение ширины и увеличивая размытость спектра ЭПР, что приводит к невозможности обнаружения g -фактора. Это свидетельствует об активной деструкции органического вещества почвы. Следовательно, химическая активность почвенного гумуса под воздействием загрязняющих веществ зависит как от типа почвы, содержание в ней гумуса, так и от вида и концентрации загрязнителя.

Для выяснения зависимости парамагнитной активности почв не только от количества гумуса, но и от его вида ранее были проведены модельные исследования парамагнитной активности гумуса 16 типов и подтипов почв из разрезов Убсу-Нурской котловины с различным групповым составом гумуса [1,2]. Основные исследования парамагнитной активности этих почв были проведены для верхнего дернового горизонта глубины (0,5–10 см). Установлено, что ЭПР-спектры всех почв имеют одну довольно широкую полосу поглощения с g -фактором, равным $2,0031 \pm 0,0002$. Различались ЭПР-спектры шириной и высотой линии и, соответственно, интенсивностью спектра. Величины интенсивности спектра показали, что парамагнитная активность определяется не только типом почвы с различным содержанием гумуса, но и ее генетическим горизонтом.

При загрязнении Убсу-Нурских почв НДМГ выявлено, что ЭПР-спектры загрязненных почв, как и исходных, также имеют одну довольно широкую полосу поглощения с g -фактором, равным $2,0031 \pm 0,0002$ и для них характерна кривая ЭПР-спектра в виде первой производной гауссовой кривой поглощения.

Располагая экспериментальными данными о величинах интенсивности спектра ЭПР почв из разрезов Убсу-Нурской котловины и концентрациях НДМГ, мы смоделировали функциональную зависимость интенсивности спектра ЭПР от дозы компонента ракетного топлива (НДМГ). Результаты измерений подверглись математической обработке при различных способах моделирования: 1) сплайнами третьей степени, $f(x)$ 2) аппроксимацией многочленами 4-й степени методом наименьших квадратов (полиномом) $P_4(x)$ 3) функциональной аппроксимацией методом наименьших квадратов, при этом функцию

Статистическая оценка математической модели для серой лесной почвы

| Почва | n | A , % | R | k_1 | k_2 | F | $F_{\text{критич.}}$ |
|--------------|-----|---------|--------|-------|-------|-------|----------------------|
| Серая лесная | 8 | 11,8 | 0,9706 | 3 | 4 | 21,69 | 6,59 |

Примечания: n – число наблюдений; A – средняя ошибка аппроксимации; R – индекс корреляции; k_1 и k_2 – степени свободы; F – критерий Фишера, найденный по формуле $k_2 R^2 / k_1 (1 - R^2)$; $F_{\text{критич.}}$ – критические значения распределении Фишера–Снедекора при уровне значимости $\alpha = 0,05$.

$$h(x) = a_0 e^{-b_0 x} + a_1 e^{-b_1 x} + \frac{a_2}{1+x} + \frac{a_3}{1+100(x-c)^2} \quad (1)$$

подбирали по характеру изменения интенсивности спектра ЭПР при увеличении дозы НДМГ. Как видно, установленная функция $h(x)$ состоит из показательных, гиперболического слагаемых и локона Аньези.

Эффективность методов полинома $P_4(x)$ и функции $h(x)$ оценивали с помощью величины

$$\Delta_H = \sum_{i=1}^6 (H(x_i) - z_i)^2, \quad (2)$$

равной сумме квадратов отклонений опытных данных от теоретических, где x_i – доза НДМГ, $H(x_i)$ – значение аппроксимирующей функции при данной концентрации НДМГ, z_i – соответствующее значение интенсивности спектра ЭПР, c – значения концентрации, при которой достигается максимум интенсивности спектра ЭПР для 4-го слагаемого функции $h(x)$. Статистический анализ полученной модели показал (таблица):

1. Индекс корреляции для всех видов почв находится в пределах 0,9706–0,99999, что свидетельствует о достаточно тесной связи между признаками.
2. Средняя ошибка аппроксимации колеблется для разных видов почв в пределах 0,2–11,8%, причем для почв Убсу-Нурской котловины этот показатель не превышает 3,1%, что указывает на хорошее качество модели.
3. Оценка значимости найденной модели по критерию Фишера неизменно превышает критические значения распределения Фишера–Снедекора со степенями свободы $k_1 = s - 1$ (s – число оцениваемых параметров, в нашем случае $s = 4$), $k_2 = n - s$ (n – число наблюдений), что говорит о надежности модели.

Таким образом, математическая обработка результатов позволила разработать регрессионную модель, позволяющую более точно описать эксперимент зависимости парамагнитной активности почв разного состава от концентрации токсиканта НДМГ по сравнению со стандартной полиномиальной, что представляет практический интерес.

При использовании разработанной модели для серой лесной почвы – объекта, не относящегося к Убсу-Нурским образцам, подтверждена эффективность вышеуказанной модели. Приведенные вычисления для серой лесной почвы показали, что отклонение модельной интенсивности от экспериментальной, измеряемой средней дисперсией, почти в шесть раз меньше отклонения при стандартной полиномиальной регрессии. В частности, отношение дисперсий для серой лесной почвы S_p^2 и S_h^2 представлено формулой

$$S_p^2 / S_h^2 = 5,97 \approx 6. \quad (3)$$

Результат, полученный для серой лесной почвы, имеет практическое значение для использования разработанной модели и для других почв России при загрязнении их НДМГ или его аналогами.

Заключение. Проведенные исследование первичных химических процессов при загрязнении почва органическими азот- и углеводородсодержащими веществами с помощью метода ЭПР-спектроскопии с последующей математической обработкой результатов позволяют заключить, что с его помощью можно получить оперативную информацию на молекулярном уровне о состоянии почвы на стадии изменения химической активности гумуса почв.

Выражаем благодарность сотрудникам кафедры высшей математики филиала Военной академии РВСН им. Петра Великого (Серпухов Московской области) за консультации по работе и математическую обработку полученных результатов.

Литература

1. Курочкина Г.Н., Гайдалович В.Г., Хакимов Ф.И. Парамагнитная активность органического вещества почв Убсу-Нурской котловины // Почвоведение, 2006, № 7, С. 812-823.
2. Курочкина Г.Н., Гайдалович В.Г. Влияние концентрации несимметричного диметилгидразина на почвы Убсу-Нурской котловины // Агрохимия, 2010, № 5. С. 59-71.

МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АГРОЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

М.И. Лунёв, Г.С. Трунова

ВНИИ агрохимии им. Д.Н. Прянишникова, Москва; milunev@yandex.ru

Агроэкологический мониторинг (АЭМ) земель сельскохозяйственного назначения представляет собой комплексную систему наблюдений за состоянием и изменением таких земель, оценки и прогноза последствий воздействия на них природных процессов и производственной деятельности человека, потенциальных и реальных источников загрязнения. АЭМ является составной частью общегосударственного мониторинга окружающей природной среды, который предусматривает наблюдение за состоянием окружающей среды, оценку и прогноз изменения этого состояния под воздействием природных и антропогенных факторов [1,2]. В широкой трактовке АЭМ включает в себя мониторинг состояния плодородия сельскохозяйственных угодий, эколого-токсикологический мониторинг и мониторинг радиоактивного загрязнения почв и посевов. В более узкой – экологической – трактовке АЭМ предполагает мероприятия в рамках эколого-токсикологического и радиологического мониторинга.

АЭМ почв сельскохозяйственных угодий как система регулярных и долгосрочных наблюдений в пространстве и во времени за изменением состояния почв, процессами и явлениями, происходящими в них, является наиболее важным элементом обеспечения экологической безопасности в сельскохозяйственном производстве. Он позволяет оценивать и прогнозировать изменения качества основного производственного ресурса сельского хозяйства – земель сельскохозяйственного назначения (точнее, плодородного слоя сельскохозяйственных угодий) применительно к условиям жизнедеятельности человека в рамках отдельных территорий и страны в целом.

Разработка основ АЭМ и его практическая реализация предполагает наличие методологии и комплексного нормативно-методического, материально-технического и кадрового обеспечения. Возможная структура такого обеспечения представлена на рисунке.

Концепция АЭМ и методика его реализации должны обеспечивать, с одной стороны, соблюдение основных принципов организации мониторинга (наблюдение, прогноз состояния, оценка фактического и прогнозируемого состояния, регулирование качества и состояния объекта мониторинга), с другой стороны – учет специфических особенностей объекта и сферы мониторинга, включая специфику решения природоохранных, производственно-технологических и иных задач. Так, периодичность проведения обследования почв сельхозугодий по тому или иному показателю при реализации мониторинга будет зависеть от динамики изменения этого показателя и относиться к соответствующей временной градации (месяцы, годы или другие временные интервалы). При выборе сельхозугодий для контроля загрязнения почв остаточными количествами пестицидов должна учитываться информация о применении пестицидов (обрабатываемые угодья, ассортимент пестицидов, их дозировка, кратность обработок и др.) и т.д. Как правило, методика проведения АЭМ оформляется в виде ведомственного (отраслевого) документа, позволяющего унифицировать методику работы и получаемые результаты.



Основные направления и разделы работ по обеспечению агроэкологического мониторинга.

Блок прогнозирования состояния объектов экологического мониторинга является наименее проработанным и реализуемым в системе АЭМ. Имеются отдельные научные разработки, связанные с прогнозированием загрязнения почв сельхозугодий и других объектов агроферы тяжелыми металлами, пестицидами, другими химическими загрязняющими веществами, однако их практическое использование весьма ограничено. Нередко процедура прогнозирования сводится к экспертной оценке той или иной экологической или производственной ситуации.

Нормативное обеспечение играет важную роль в оценке и интерпретации результатов АЭМ. Эффективность и результативность нормативов допустимого содержания токсикантов в почве сельхозугодий зависит от степени их дифференциации и учета условий применения.

Например, введение в 80-е годы прошлого столетия двух значений ПДК в почве для ряда симтриазиновых гербицидов (по транслокационному критерию и критерию фитотоксичности) позволило не только контролировать санитарно-гигиеническую безопасность почв, но и предотвращать возможные потери урожая чувствительных культур вследствие гербицидной фитотоксичности. Разработка ориентировочных допустимых концентраций для ряда тяжелых металлов с учетом мехсостава и кислотности почвы дает возможность дифференцировать оценку загрязнения почв этими токсикантами [3]. Вместе с тем, свертывание работ по разработке новых и совершенствованию существующих экологических и санитарно-гигиенических нормативов допустимого содержания загрязняющих веществ в почве и других природных объектах негативно сказывается на достоверности эколого-токсикологических оценок состояния агрофитоценозов и смежных объектов.

Следует отметить, что существующие нормативы допустимого содержания загрязняющих веществ в объектах окружающей среды, сырье и продуктах питания являются, как правило, общегосударственными и обязательны к исполнению во всех возможных сферах применения. Наряду с этим существуют отраслевые подходы к оценке тех или иных показателей, неоднозначность которых нередко приводит к различиям в трактовке результатов контроля этих показателей. Примером может служить существование различных градаций при групповой оценке содержания органического вещества в почве. Для достижения согласованных результатов здесь также необходима определенная унификация методологических и методических подходов.

В настоящее время химико-аналитическое обеспечение АЭМ осуществляется преимущественно с использованием физико-химических методов анализа [4]. Вместе с тем, в последнее время все больше внимания обращают на методы биотестирования как инструмент интегральной оценки эколого-токсикологического состояния тестируемого объекта. Это обусловлено тем обстоятельством, что характер загрязнения объектов контроля становится все более сложным, число компонентов-загрязнителей становится больше, усложняется их взаимодействие, и в этой ситуации характеризовать общее загрязнение объекта содержанием одного или даже нескольких компонентов оказывается недостаточным. Более достоверную картину дают интегральные методы, фиксирующие некое интегральное свойство токсикантов. Одним из вариантов таких методов и является биотестирование.

Уровень материально-технического обеспечения АЭМ в настоящее время существенно различается, что обусловлено различными возможностями отдельных лабораторий и ведомственных служб, участвующих в реализации мониторинга, в оснащении лабораторными приборами и оборудованием. Спектр хроматографического оборудования, например, наряду с современными газовыми и жидкостными хроматографами производства отечественных и западных фирм включает отечественные хроматографы, произведенные много лет назад, и даже оборудование для тонкослойной хроматографии в простейшем исполнении. Недостатки в оснащении лабораторий, контролирующих остатки пестицидов в объектах окружающей среды, отмечаются, в частности, в работе [5]. В этой связи необходимо учитывать, что Российская Федерация с каждым годом все в большей степени ориентируется на участие в международных организациях и программах, и это накладывает определенные требования как на материально-техническую базу химико-аналитических лабораторий, так и на их методическую оснащенность.

При все большей международной востребованности результатов аналитических работ возрастает актуальность вопроса об изменении порядка применения стандартных образцов свойств и состава веществ. Необходимо снимать существующие на сегодняшний день ограничения на прямое использование стандартных образцов, производимых западными фирмами, и применять их более широко наряду с отечественными ГОСТами и ОСТАми в аналитической практике.

Основные работы по АЭМ земель сельскохозяйственного назначения проводят подразделения агрохимической службы МСХ РФ в виде локального мониторинга на реперных участках [1]. Такие участки располагают на типичных сельскохозяйственных угодьях в различных природно-сельскохозяйственных зонах и провинциях, а также на техногенно загрязненных территориях вблизи крупных промышленных предприятий, транспортных магистралей, городов [6].

Перечень токсикантов, которые регулярно или эпизодически контролируются в ходе АЭМ, включает различные группы загрязняющих веществ как по химической природе, так и по источникам происхождения. Так, в агрохимической службе в рамках экологического мониторинга контролируют преимущественно тяжелые металлы, пестициды, радионуклиды, нитраты, факультативно проводится контроль микотоксинов, полихлорбифенилов и других токсикантов. Большинство из них имеют смешанный источник поступления в окружающую среду (природный и антропогенный), отдельные токсиканты – только антропогенный (остатки большинства пестицидов, полихлорбифенилы) или только природный (микотоксины) источник. В перечень контролируемых загрязняющих веществ входят и стойкие органические загрязнители (в частности, стойкие органические пестициды, полихлорбифенилы и др.), действия по которым в международном масштабе регулируются Стокгольмской конвенцией [7].

В качестве примеров приведены результаты АЭМ, полученные агрохимической службой Минсельхоза и в отдельных агроэкологических исследованиях.

Опыт и результаты работы агрохимической службы и других ведомственных служб показывает, что агроэкологический мониторинг является действенным инструментом, позволяющим решать проблемы поддержания плодородия и эколого-токсикологического состояния почв сельскохозяйственных угодий, а также предотвращения и снижения негативных антропогенных воздействий на агроэкосистемы. Эффективность АЭМ при этом в значительной мере зависит от его методологического, методического и материально-технического обеспечения.

Литература

1. Система агроэкологического мониторинга земель сельскохозяйственного назначения / Сычёв В.Г., Ефремов Е.Н., Лунёв М.И., Кузнецов А.В. – М.: Россельхозакадемия, 2006.–79 с.
2. Агроэкологическая оценка земель, проектирование адаптивно-ландшафтных систем земледелия и агротехнологий / Под ред. В.И.Кирюшина и А.Л.Иванова. – М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2005. – 784 с.
3. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2511-09. – М.: 2009. – 10 с.
4. Лунёв М.И. Мониторинг пестицидов в окружающей среде и продукции: эколого-токсикологические и аналитические аспекты. – Российский химический журнал (журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева). Т. XLIX. 2005, №3. – С. 64–70.
5. Захаренко В.А. Особенности проявления рисков химического загрязнения, связанных с применением пестицидов. – Защита и карантин растений. 2017, №6. – С. 3–7.
6. Методы агроэкологического мониторинга на реперных участках / Плющиков В.Г., Кузнецов А.В., Павлихина А.В. и др. – М.: Россельхозакадемия, 2002. – 58 с.
7. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Текст и приложения/ UNEP. CHEMICALS. №3. – 2001, 53 с.

МОНИТОРИНГ ПЕСТИЦИДОВ В ПОЧВАХ СЕЛЬХОЗУГОДИЙ И ДРУГИХ ОБЪЕКТАХ

М.И. Лунёв, Л.Ю. Чиликина, Д.Л. Кочеткова

ВНИИ агрохимии им. Д.Н. Прянишникова, Москва; milunev@yandex.ru

Введение. Одной из глобальных экологических проблем, возникающих в процессе сельскохозяйственного производства, является негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека пестицидов - химических веществ, предназначенных для борьбы с вредными организмами и возбудителями болезней как непосредственно в сельском хозяйстве, так и в ряде других отраслей народного хозяйства (лесное хозяйство, санитарно-эпидемиологический надзор и др.).

Наряду с очевидным положительным эффектом, со временем стали проявляться и отрицательные последствия широкого применения химических средств защиты растений: накопление их остатков в почве, водоемах, возникновение устойчивых к пестицидам популяций вредных организмов, появление новых экономически значимых видов вредителей, губительное действие на представителей полезной флоры и фауны, потенциальная угроза здоровью человека, нарушение естественных биоценозов и т.д. [1,2]. Пестициды и близкие им соединения, являясь в большинстве своем типичными ксенобиотиками, составляют от 3 до 5% общего количества различных химических соединений, являющихся продуктами хозяйственной деятельности человека и выявленных в окружающей природной среде [3]. В этой связи возникла необходимость всестороннего изучения экотоксикологии пестицидов и принятия мер по контролю и охране биосферы и здоровья человека. Важным инструментом в решении этих задач является мониторинг окружающей среды в целом и отдельных ее компонентов, в том числе относящихся к сфере сельскохозяйственного производства.

Мониторинг пестицидов в агроэкосистемах. Мониторинг пестицидов отвечает общей методологической структуре экологического мониторинга [4,5] и включает систему наблюдений, оценку и прогноз уровней загрязнения пестицидами с последующей разработкой мероприятий по оздоровлению

окружающей среды. В системе наблюдений выделяют фоновый и импактный мониторинг. Первый из них включает систему наблюдений за общебиосферными явлениями, условиями и состоянием среды без учета влияния локальных антропогенных воздействий. Импактный или локальный мониторинг представляет собой систему наблюдений в регионе за последствиями поступления пестицидов или других ксенобиотиков из установленных источников [6].

Особенностью пестицидов, применяемых в земледелии, является необходимость их внесения непосредственно в агрофитоценозы для достижения хозяйственных целей. В этой связи экологотоксикологический контроль за последствиями применения пестицидных препаратов наиболее эффективно может быть реализован в рамках почвенно-экологического мониторинга. Непосредственный контроль за уровнями накопления остаточных количеств пестицидов и их метаболитов является частной задачей такого мониторинга.

В Российской Федерации эту задачу решают различные организации и ведомственные службы. Так, санитарно-эпидемиологическая служба страны контролирует уровни загрязнения почвы и разрабатывает нормативные документы по ограничению вредного воздействия химических веществ на условия жизни и здоровье населения. В Министерстве природных ресурсов и экологии России контроль за негативным воздействием пестицидов на окружающую среду является составной частью экологического мониторинга, при этом основное внимание уделяется таким объектам, как почва и вода. Значительная работа по контролю остаточных количеств пестицидов в природных объектах проводилась и проводится системой Росгидромета, при этом ежегодно публикуются его результаты. Регулярный контроль за содержанием остаточных количеств пестицидов в почвах сельхозугодий и растительной продукции проводит агрохимическая служба Минсельхоза России, при этом в последние годы методическую основу такого контроля составляет система реперных участков с характерными технологическими и почвенными условиями [7,8].

Проведение ежегодного контроля позволяет выявить основные изменения и тенденции в уровнях и характере загрязнения пестицидами и другими ксенобиотиками природных объектов и сельскохозяйственной продукции. Весьма показательны в этой связи результаты, полученные в 80-е и 90-е годы прошлого века, когда в России произошло существенное снижение объемов применения средств химизации сельскохозяйственного производства. Если в 1986–1990 гг. активные защитные мероприятия в среднем ежегодно осуществлялись на площади 68,9 млн. га, то в 1991–1995 гг. этот показатель снизился до 34,1 млн. га [9]. Результаты контроля, проведенного агрохимической службой в этот же период, показали, что уменьшение объемов применения пестицидов привело к заметному снижению уровней загрязнения почв (табл. 1) и растительной продукции их остаточными количествами.

В последние два десятилетия международным сообществом большое внимание уделяется проблемам, связанным с группой химических веществ, известных как «стойкие органические загрязнители» (СОЗ) [10]. Эти высокоустойчивые соединения использовались (и в ряде стран продолжают использоваться) в качестве пестицидов или в промышленности, а также непреднамеренно вырабатываются в виде побочных продуктов горения и в ходе промышленных производств. В настоящее время

Таблица 1. Сводные результаты контроля содержания остаточных количеств пестицидов в почвах сельскохозяйственных угодий Российской Федерации в конце 80-х годов (А) и во второй половине 90-х годов (Б)

| Группа пестицидов | Число проанализированных проб, шт. | | Доля проб от числа проанализированных, % | | | |
|-----------------------------|------------------------------------|-------|--|------|-------------------|------|
| | А | Б | с обнаружением ОКП | | с превышением ПДК | |
| | А | Б | А | Б | А | Б |
| Инсектициды | 20489 | 5378 | 25,4 | 12,7 | 4,5 | 0,3 |
| <i>в том числе</i> | | | | | | |
| ХОП | 17661 | 3227 | 26,2 | 12,2 | 11,7 | 0,3 |
| ФОП | 2683 | 1370 | 20,8 | 12,3 | 0,4 | 0,15 |
| пиретроиды | 145 | 775 | 16,5 | 14,5 | 10,0 | 0,3 |
| Гербициды | 25842 | 7079 | 34,7 | 22,6 | 4,9 | 0,7 |
| <i>в том числе</i> | | | | | | |
| сим-триазины | 16449 | 1284 | 34,3 | 8,6 | 7,1 | 1,0 |
| группа 2,4-Д | 5370 | 3398 | 35,4 | 11,3 | 2,5 | 1,0 |
| Прочие | 4023 | 2397 | 36,2 | 39,2 | 2,3 | 0,13 |
| Фунгициды, протравители | 562 | 139 | 20,6 | 0 | 2,9 | 0 |
| Среднее для всех пестицидов | 46893 | 12596 | 30,5 | 15,7 | 4,7 | 0,4 |

Примечания: ОКП – остаточные количества пестицидов; ПДК – предельно-допустимая концентрация; ХОП – хлорорганические пестициды; ФОП – фосфорорганические пестициды.

Таблица 2. Содержание остаточных количеств пестицидов (ОКП) и их метаболитов в пробах почвы и грунта, отобранных с могильника пестицидов

| Токсикант | Содержание ОКП, мг/кг | |
|------------------|-----------------------|---------------------|
| | почва ¹⁾ | грунт ²⁾ |
| <i>n,n'</i> -ДДТ | 0,20 ± 0,04 | н/о ³⁾ |
| <i>n,n'</i> -ДДЭ | 0,18 ± 0,03 | н/о |
| <i>n,n'</i> -ДДД | 0,04 ± 0,01 | н/о |
| Прометрин | 0,013 ± 0,005 | 3,09 ± 0,46 |
| Байлетон | н/о | 0,78 ± 0,16 |
| Зенкор | н/о | 0,07 ± 0,02 |

Примечания: 1) отобраны 10 проб с поверхности могильника (верхний слой почвы 0–25 см), радиус обследованной площади 50 м; 2) отобраны 2 пробы из контрольных скважин глубиной 11 м, расположенных на расстоянии 3 м от стенки могильника; 3) н/о – не обнаружено; 4) могильник заложен более 30 лет назад.

выделяют более десятка стойких органических загрязнителей, в отношении которых на международном уровне признается необходимость немедленного принятия мер в глобальном масштабе. В их число входят хлорсодержащие пестициды альдрин, хлордан, ДДТ, ГХЦГ, дильдрин, эндрин, гептахлор, мирекс и токсафен. Пути решения проблем СОЗ изложены в материалах Стокгольмской конвенции [11].

Применительно к устаревшим пестицидам, относящимся к СОЗ, а также утратившим свои физико-химические и(или) биологические свойства, стоит задача по их инвентаризации, идентификации и уничтожению. Такие работы во многих странах, в том числе и России, ведутся начиная с середины 1990-х годов.

Места складирования и захоронения устаревших пестицидов, среди которых значительное место занимают хлорорганические инсектициды, являются характерными точечными источниками потенциального и реального негативного воздействия ксенобиотиков на окружающую среду. В этом качестве их необходимо рассматривать как объекты, подлежащие обязательному контролю при проведении как общего экологического мониторинга, так и целевого мониторинга, позволяющего оценивать воздействие пестицидов на окружающую среду.

Результаты обследования отдельных действующих и бывших складов химических средств и мест захоронения пестицидов показывают, что в зависимости от уровня сохранности и обустройства этих сооружений степень воздействия на окружающую среду может варьировать от минимальной до весьма серьезной. При обследовании одного из могильников пестицидов в Ростовской области было установлено, что пестициды мигрируют за пределы непосредственного захоронения, при этом в зависимости от их растворимости возможна существенная миграция по профилю почвы и поступление остатков препаратов в грунтовые воды [12]. Средние уровни содержания ДДТ и его метаболита ДДЭ в верхнем слое почвы этого могильника превышали допустимый уровень (табл. 2).

В современных условиях при планировании и реализации мероприятий по мониторингу пестицидов и других ксенобиотиков сельскохозяйственного происхождения в агроэкосистемах и сельхозпродукции первоочередного внимания требуют следующие объекты и процессы: 1) места хранения и захоронения устаревших пестицидов; 2) почвы под многолетними насаждениями, на которых ранее применялись хлорорганические препараты; 3) сельскохозяйственные угодья, на которых применяются современные малодозовые препараты, способные оказывать фитотоксическое воздействие и последствие на культурные растения; 4) импортируемая сельскохозяйственная продукция из стран, в которых продолжают применяться хлорорганические и другие «проблемные» пестициды; 5) региональная и глобальная миграция ксенобиотиков по воздуху и с водотоками, а также их хозяйственная миграция с продукцией.

Совершенствование методологии работ по мониторингу пестицидов и методов анализа их микроколичеств и внедрение разработок в практику позволяет решать задачу по минимизации воздействия этого достаточно распространенного класса токсикантов на окружающую среду и человека, поддерживая и углубляя при этом положительный хозяйственный эффект химической защиты растений.

Выводы. 1. Мониторинг является эффективным инструментом в оценке эколого-токсикологических последствий применения пестицидов в земледелии. Он реализуется различными ведомствами и службами и позволяет получать достоверную информацию о последствии пестицидов на окружающую среду и здоровье человека.

2. Результаты контроля почв сельхозугодий на содержание остатков пестицидов указывают на выраженную зависимость этого показателя от объемов и ассортимента применяемых пестицидов.

3. Экологические аспекты проблемы стойких органических пестицидов тесно взаимосвязаны с наличием и состоянием мест складирования и захоронения устаревших пестицидов. Последние, как правило, являются характерными точечными источниками негативного воздействия токсикантов на

окружающую среду. Их следует отнести к объектам и процессам, требующим первоочередного внимания при реализации мониторинга пестицидов.

Литература

1. Brown A.W.A. Ecology of pesticides. - N.Y.: J.Wiley and Sons, 1987. - 525 p.
2. Лунёв М.И. Пестициды и охрана агрофитоценозов. - М.: Колос, 1992. - 269 с.
3. Соколов М.С., Монастырский О.А., Пикушова Э.А. Экологизация защиты растений. - Пушино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1994. - 462 с.
4. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. - М.: Гидрометеиздат, 1984. - 560 с.
5. Система эгроэкологического мониторинга земель сельскохозяйственного назначения / Сычёв В.Г., Ефремов Е.Н., Лунёв М.И., Кузнецов А.В. – М.: Россельхозакадемия, 2006.- 79 с.
6. Спиридонов Ю.Я., Ларина Г.Е. Вопросы мониторинга пестицидов в окружающей среде. *Агрохимия*, 1999, № 11. - С. 64–71.
7. Методические указания по проведению локального мониторинга на реперных и контрольных участках. - М.: ФГНУ Росинформагротех, 2006. - 76 с.
8. Лунёв М.И. Агроэкологический мониторинг в системе агрохимических исследований: состояние и перспективы. В сб. «Проблемы техногенного воздействия на сферу агропромышленного производства: теория и практика». - Обнинск: ВНИИХСРАЭ, 2010. - С. 26–42.
9. Захаренко В.А. Анализ рисков химического загрязнения, связанных с химизацией защитных мероприятий при интегрированном управлении фитосанитарным состоянием агроэкосистем. - *Агрохимия*, 2017, №9. – С.3-24.
10. POPs. Regulatory actions and guidelines concerning persistent organic pollutants. - Geneva: UN, 1998, 267 p.
11. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. С поправками, внесенными в 2009 году. Текст и приложения. www.pops.int; www.dokipedia.ru/document/5201048; www.gosbook.ru/node/26293.
12. Лунёв М.И. Эколого-токсикологические аспекты проблемы устаревших пестицидов. - *Вестник РУДН. Сер. «Экология и безопасность жизнедеятельности»*, 2002, № 6. - С. 13–19.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ ФТОРИДОВ В ЛЕСНЫХ ПОЧВАХ ПРИГОРОДНОЙ ЗОНЫ г. КРАСНОЯРСК

А.М. Немеров, О.В. Трефилова

Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск; ovtrefilova_ilsoran@mail.ru

Актуальность работ по изучению уровня и последствий фторидного загрязнения почв, прежде всего, связана с высокой токсичностью элемента, опасностью его избыточного поступления в организмы животных и человека. Способность почв аккумулировать и удерживать поглощенные анионы фтора имеет особую значимость для экосистем пригородных зон, в биогеоценологический цикл которых фториды поступают с техногенными выбросами.

В пределах Красноярской группы районов антропогенным источником фторидов являются предприятия по производству алюминия, цемента, кирпича, электростанции, работающие на угле и др.

Уровень накопления и последствия фторидного загрязнения здесь активно изучаются для почв сельскохозяйственных угодий [1], заповедных территорий [2]. Проводятся научно-исследовательские работы по оценке эффектов накопления фтора в системе «почва- растение» для пригородных лесов г. Красноярска [3]. Состав таких работ, как правило, сводится к оценке концентрации валового фтора в различных компонентах наземной экосистемы (фракционные части растений, почва), реже определению воднорастворимых форм элемента в почве, водах ручьев и талого снега). Такой набор данных не позволяют сформировать представление о том, насколько «прочно» закрепляются постоянно поступающие порции техногенного фтора, какова емкость отдельно взятой почвы по отношению к фтору и каков риск увеличения степени подвижности фтора при изменении условий среды?

Цель настоящей работы сводилась к сравнительной оценке фракционного состава фторидов в почве пригородных лесов, испытывающих техногенные нагрузки фторсодержащих соединений.

Исследования проводили на двух участках пригородных березовых приспевающих насаждений. Они расположены отдельными массивами на террасе реки Енисей: пр.пл. 1 – д. Есаулово; пр.пл. 2 – район Академгородка (контроль). Таксационные параметры насаждений опубликованы ранее [3].

Насаждения развиваются в условиях континентального климата при умеренном увлажнении (360–380 мм). Среднегодовая температура составляет +3°C. Все изучаемые березняки произрастают на серых средне- и тяжелосуглинистых песчано-пылеватых почвах, формирующихся на одних и тех же почвообразовательных породах.

Образцы почвы и подстилки отбирались в трехкратной повторности, послонно (0–5, 5–10 и 10–20). Величины концентрации валового фтора в подстилках (по РД 52.24.360-2008) и почве (ВМР по контролю загрязнения почв) получены аккредитованной испытательной лабораторией ФГБУ ГЦАС

«Красноярский». Для определения минеральных форм фторидов в серых лесных почвах нами использован фракционный метод. Образцы почвы или подстилки последовательно обрабатывались следующими экстрагентами: дистиллированная вода, 1 М раствор хлористого аммония; 0,1 М раствор NaOH и 0,25 М раствор серной кислоты. Аналогичный подход использован Г.А. Конарбаевой при изучении солонцов Ишим-Иртышского междуречья [4].

Первые две фракции служили для извлечения рыхлосвязанных фторидов (KF , NH_4F , $Mg(OH)_2$, $Mg_2(OH)_2CO_3$). Кроме того, хлорид аммония, в результате гидролиза которого образуется соляная кислота, усиливает процесс растворения фтористого натрия. Третья фракция (0,1 М раствор NaOH) извлекает фтор, сорбированный гидроксидами алюминия и железа. Четвертая фракция (0,25 М раствор серной кислоты) извлекает прочносвязанные фториды типа CaF_2 , MgF_2 , K_3AlF_6 , Na_3AlF_6 . Концентрацию фтора в каждой из фракций проводили посредством прямой потенциометрии, с помощью фтор-селективного электрода, используя буферный раствор общей ионной силы (БРОИС) в соотношении 1:1. В стандартный состав БРОИС дополнительно вводили трилон Б и нитрат лантана.

Максимум накопления валового фтора приходится на органогенный горизонт (A_0) серых почв. Подстилка, вероятно, выполняет роль некоего барьера, на котором осаждается преобладающая часть фтора, поступающего с выбросами. При переходе к минеральной части почвенного профиля, концентрация валового фтора снижается в два раза и слабо меняется в пределах изучаемого слоя почвы (0–20 см). В отличие от участков, испытывающих непосредственное влияние выбросов, в почве контрольного насаждения концентрация валового фтора в A_0 – ниже, чем в минеральной части почвенного профиля. В целом, полученные значения концентрации фтора в минеральной части почв всех изучаемых участков укладываются в пределы величин, которые, как правило, приводятся для естественных почв – 150–400 мг/кг [1,4,5].

Согласно литературным данным, на долю воднорастворимых форм фтора приходится от 3 до 10% валового содержания элемента [4–6]. Относительное содержание воднорастворимого фтора в минеральной части профиля изучаемых почв не превышало 1–2% на контрольном участке (пр.пл. 2 Академгородок) и 4–11% для пр.пл.1, находящейся в зоне непосредственного влияния промышленных выбросов. ПДК элемента составляет 10 мг/кг [ГН 2.1.7.2041-06], содержание воднорастворимого фтора достигает 1,5 ПДК для пр.пл. 1. Степень химического загрязнения почв оценивается как «чрезвычайно опасная» [СанПиН 2.1.7.1287-03].

Фтор почвы пр.пл. 1 (д. Есаулово) на 51–73% представлен минеральными формами. Примерно 40–50% данного количества в верхней 0–20 см толще представлено рыхлосвязанными соединениями, это ближайший резерв мобилизации фтора. От 40–49% в верхних 0–10 см до 19% минерального фтора в слое 10–20 см сорбируется гидроксидами алюминия и железа. С глубиной возрастает доля прочно связанных соединений фтора.

В отличие от загрязненного участка, относительная доля минерального фтора в почве контрольного (пр.пл. 2) не превышает 17–28%. Преобладающая часть содержится в рыхлосвязанном состоянии (45–72%), но с глубиной доля таких соединений в структуре минерального фтора снижается до 33%, а щелочно- и кислоторастворимых – постепенно возрастает до 37 и 29 % соответственно.

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

1) Валовое содержание фтора в верхнем слое лесных почв, расположенных в пригородной зоне Красноярска, изменяется от 267 до 416 мг/кг и укладывается в пределы значений приводимые для почв, не испытывающих техногенного загрязнения фтористыми соединениями.

2) Минеральная часть почвы нарушенного участка характеризуется более высоким относительным содержанием воднорастворимых соединений фтора – 4–7% от валового количества, для естественных почв этот показатель составляет только 1–2%.

3) Относительная доля минерального фтора почвы, испытывающей загрязнение выше, чем для контроля: 50–73% против 17–28%. Различия по абсолютным величинам концентрации достигают четырех-семи раз.

4) Большая часть фтора верхней 0–10 см минеральной толщи как контрольной, так и загрязненной почвы закрепляется в составе рыхлосвязанных соединений. При этом, количество фтора, экстрагируемое водной и солевой вытяжками, в контрольных почвах выше.

С глубиной, в изучаемых почвах возрастает роль прочной сорбции, что вероятно, указывает на наличие геохимического барьера.

За предоставленные объекты исследования, организацию и проведение полевых работ авторы выражают благодарность сотрудникам Института леса им. В.Н. Сукачева: с.н.с., к.б.н. Скрипальщиковой Л.Н., и с.н.с., к.б.н. Пономаревой Т.В., н.с. к.б.н. Барченкову А. П.

Литература

1. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва-растение. Красноярск, 2012. 146 с.

2. Коловский Р.А., Бучельников М.А. Мониторинг загрязнения заповедника «Столбы» фтором // Сиб. экол. журн. 2008. №3. С. 507–513.
3. Скрипальщикова Л.Н., Татаринцев А.И. Зубарева О.Н., Перевозникова В.Д., Стасова В.В., Грешилова Н.В. Экологическое состояние пригородных лесов Красноярска. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2009. 179 с.
4. Конарбаева Г.А. Минеральные формы фторидов в солонцах и прочность их связи с почвой // Сибирский экологический журнал. 1998. №6. С. 613–617.
5. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
6. Кремленкова Н.П., Гапонюк Э.И. Изменение состава гумуса и ферментативной активности почв под влиянием фторида натрия // Почвоведение. 1984. №11. С. 73–76.
7. Евдокимова Г.А., Зенкова И.В., Мозгова Н.П., Переверзев В.Н. Почва и почвенная биота в условиях загрязнения фтором. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2005. 135 с.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МЕНЕДЖМЕНТ И УСТОЙЧИВОЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ НАЗЕМНЫХ ЭКОСИСТЕМ В РАЙОНАХ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НЕФТЕДОБЫВАЮЩИХ КОМПАНИЙ

Ю.А. Нишкевич, А.Ю. Тропин
ОАО «Варьеганнефть»; *managervo23@gmail.com*

Обсуждаются актуальность экологического менеджмента в свете обеспечения устойчивого функционирования наземных экосистем в нефтедобывающих регионах.

Четверть века назад на саммите глав государств в Рио-де-Жанейро (Earth Summit'92. The United Nations Conference on Environment and Development), посвященному устойчивому развитию человеческого общества и природы, подчеркивалось, что «экологический менеджмент следует отнести к ключевой доминанте устойчивого развития и одновременно к высшим приоритетам промышленной деятельности и предпринимательства». Решения этого форума послужили стимулом к созданию серии международных стандартов различных систем экологического менеджмента (СЭМ), разработанных для предприятий и организаций – ISO 14001. Для создания основ экологического менеджмента предприятия самостоятельно определяют приоритеты, планируют деятельность по предотвращению воздействия на окружающую среду. Развитие и повышение эффективности производственного экологического мониторинга и контроля, включая мониторинг и контроль использования почвенных ресурсов, источников выделения загрязняющих веществ и образования отходов, неорганизованного воздействия на окружающую среду, относят к одному из важнейших направлений СЭМ.

Приоритетом своей производственной деятельности компания ОАО «Варьеганнефть» считает не только соблюдение законодательных и нормативных требований в области охраны почв и других объектов окружающей среды, но и внутреннюю мотивацию экоэффективности и биобезопасности.

Действующая на предприятии ОАО «Варьеганнефть» политика в области охраны окружающей среды, несмотря на более чем тридцатилетнюю историю эксплуатации месторождения, обеспечивает в целом соблюдение, как нормативных экологических показателей, так и реальное сохранение разнообразия почв как основы сохранения биоразнообразия живых систем.

Лабораторные исследования почв, воды, воздуха, снега, донных отложений, регулярно проводимые на лицензионных участках, позволяют вовремя выявлять случаи угроз негативных техногенных воздействий, внедрение современных способов предотвращения загрязнения нефтепродуктами и очистки загрязненных почв. Практическая реализация мероприятий системы экологического менеджмента создает условия для обеспечения устойчивого функционирования природных экосистем, в котором определяющую роль играет качество почв.

НАПОМИНАНИЕ О ЧЕРНОБЫЛЕ: CS-137 В ПОЧВЕ И ТОРФЕ БЕЛЕВСКОГО РАЙОНА ТУЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ¹

Т.В. Пампура*, М. Мейли**

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино;
rampura@mail.ru

**Стокгольмский университет, Стокгольм, Швеция

Введение. Весь ¹³⁷Cs, обнаруживаемый в почве, имеет антропогенное происхождение. Обширные территории были загрязнены в результате испытаний ядерного оружия в 1959–1965 гг. и чернобыльской

¹ Работа выполнена в рамках госзадания АААА-А18-118013190180-9.

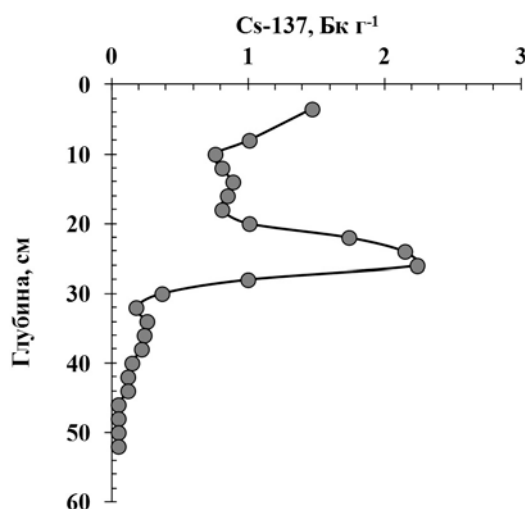


Рис 1. Изменение активности ¹³⁷Cs- с глубиной в торфе болота Клюква. Активность приведена к 1986 г.

аварии 1986 г. Нашей задачей было изучить остаточную активность, глубину и скорость миграции ¹³⁷Cs в почве и торфе на западе Тульской области (г. Белев). Эта территория подверглась значительному загрязнению черновыльским ¹³⁷Cs (40–100 кБк м⁻²) (<http://rem.jrc.ec.europa.eu/RemWeb/pastprojects/Atlas.aspx>).

Объекты и методы. Объектами исследования послужили лесная и придорожная почвы, а также торф переходного болота Клюква в окрестностях г. Белев, Тульской области. Объекты находятся в зоне широколиственных лесов. Разрез лесной дерново-глеевой почвы расположен в 100 м от болота Клюква (N53.834812 E36.252488). Разрез придорожной дерновой почвы находится в 5 м от дорожного полотна шоссе Тула—Белев около развилки на д. Кураково. Почвенные образцы отобраны через 2 см в верхних 20 см и через 5–10 см ниже 20 см (2013 г.). Для инвентаризации черновыльского ¹³⁷Cs отобран монолит торфа болота Клюква 30×30×70 см (2014 г.).

Почвенные характеристики (гранулометрический состав, потери при прокаливании (ППП%), объемный вес, рН_{КС}, содержание карбонатов и органического вещества), а также плотность торфа определяли стандартными методами.

Активность ¹³⁷Cs определяли, используя автоматизированный гамма-спектрометр (Intertechnique Model CG 4000 Gamma Counting System), оснащенный 3×3-дюймовым NaI(Tl)-детектором. Для самых загрязненных поверхностных горизонтов ошибка измерения (*SD*) составляла около 4%. Предел обнаружения для нижних горизонтов (3 *SD* фона) был около 0,05 Бк·г⁻¹.

Обсуждение результатов. *Профильное распределение ¹³⁷Cs в торфе болота Клюква.* Максимум ¹³⁷Cs расположен на глубине 26 см и обусловлен выпадением черновыльского ¹³⁷Cs в 1986 г., что подтверждается датировкой по неравновесному ²¹⁰Pb_{ex}. «Расползание» пика к поверхности связано с биоаккумуляцией Cs (аналог К) в клетках живых растений на поверхности торфа. Вниз по профилю Cs может мигрировать с болотной водой, уровень которой в болоте непостоянен, и адсорбироваться на глинистых частицах (рис. 1). Суммарная активность ¹³⁷Cs в верхних 54 см торфяного профиля составляла 42 кБк·м⁻², что в пересчете на момент Черновыльской аварии соответствует 79 кБк·м⁻².

Распределение и миграция ¹³⁷Cs в почвенном профиле. Миграция Cs в почве может происходить в форме коллоидных частиц или ионов в почвенном растворе, а также в адсорбированном состоянии с частицами почвы. Связывание почвой происходит в результате процесса ионообменной сорбции и за счет медленного процесса практически необменной сорбции глинистыми частицами. Кроме того, распределение Cs в почвенном профиле определяется его биоаккумуляцией корневой системой и надземными частями растений. Изменение некоторых почвенных характеристик и активности ¹³⁷Cs (в пересчете на момент черновыльского выброса в 1986 г.) по профилям показаны на рис. 2.

В разрезе придорожной дерновой почвы KLU/2/13 максимум черновыльского ¹³⁷Cs зафиксирован на глубине 13 см и совпадает по глубине с максимумом содержания физической глины. Активность ¹³⁷Cs выше фоновой прослеживается вплоть до глубины 31 см. В лесной торфяно-глеевой почве KLU/1/13 пик черновыльского ¹³⁷Cs обнаружен на глубине 3 см. На глубине 25 см наблюдается второй пик гораздо меньшей интенсивности. Возможно, это «бомбовый» пик испытаний ядерного оружия 1959–1963 гг. В обеих почвах поверхностные горизонты обогащены ¹³⁷Cs. Особенно высока его активность на поверхности лесной почвы, в ней весь черновыльский Cs фактически сконцентрирован в верхних 15 см почвы.

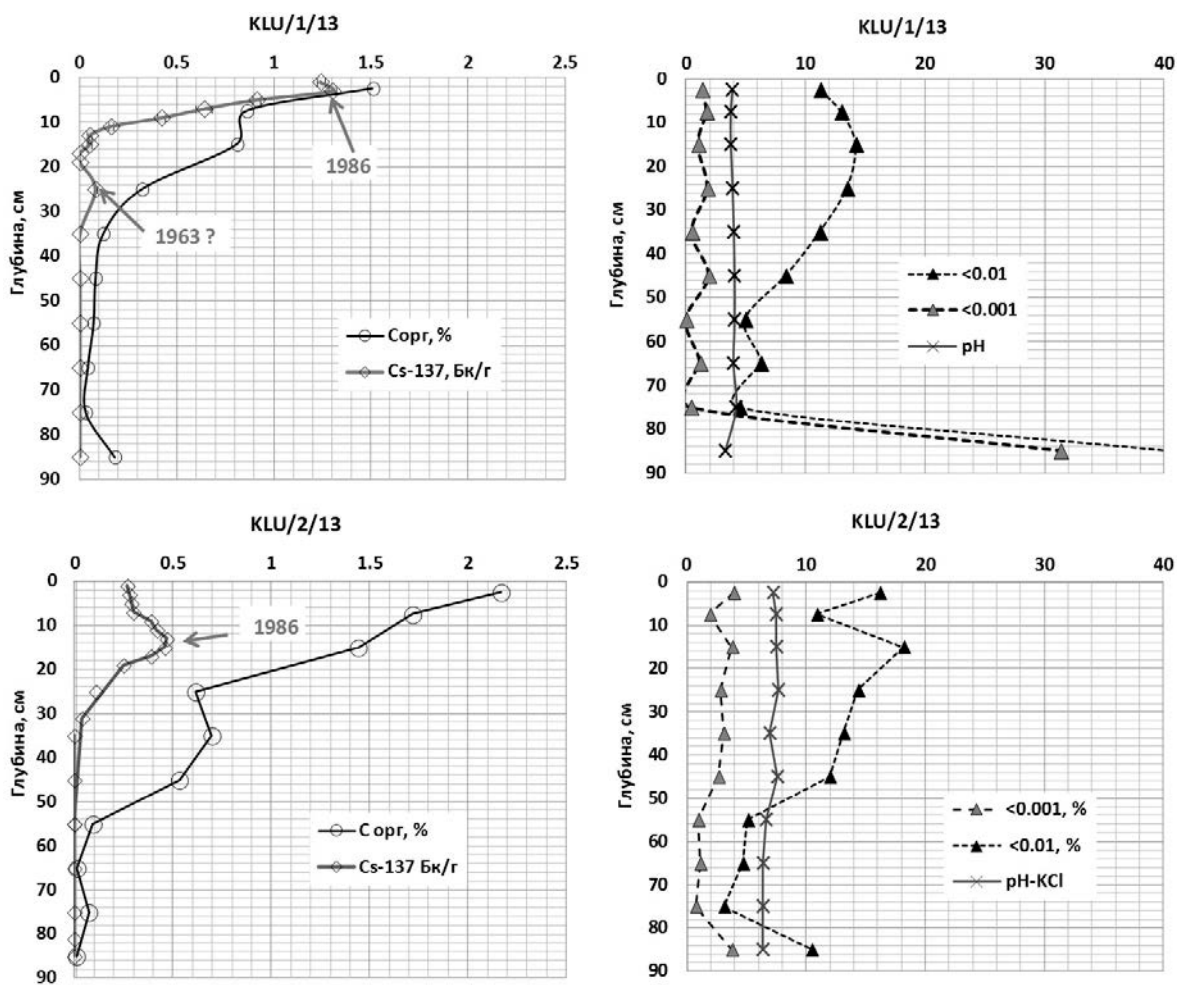


Рис. 2. Изменение некоторых почвенных характеристик и активности ^{137}Cs (Бк·г⁻¹ в пересчете на 1986 г.) по профилям KLU/1/13 – фоновая лесная торфяно-глеявая почва, и KLU/2/13 – придорожная дерновая почва. Пик чернобыльского Cs-137 зафиксирован на глубине 13 см в разрезе придорожной почвы KLU/2/13 и на глубине 3 см в разрезе лесной почвы KLU/1/13.

Скорость миграции пика чернобыльского ^{137}Cs в лесной почве составляет 0,11 см·г⁻¹, в придорожной 0,54 см·г⁻¹. Скорость миграции фронта (нижней границы распространения, активность > DL) — 0,48 и 1,14 см·г⁻¹ в лесной и придорожной почвах соответственно. Скорость миграции выше в придорожной почве по сравнению с лесной. Необходимо отметить, что данные для придорожных почв не являются надежными, так как положение пиков и распределение активностей изотопов в профиле может быть артефактом вследствие нарушения почвы в ходе дорожных работ.

^{137}Cs в лесных растениях. Анализ образцов растительности (таблица) показал высокую современную активность ^{137}Cs в растущих по близости грибах лисичках *Cantharellus*, которые активно собирают местные грибники. В лесной землянике *Fragaria vesca* активность ниже допустимого уровня.

Выводы. Показано, что через 28 лет после Чернобыльской аварии суммарная активность ^{137}Cs в торфе составляет 42 кБк·м⁻², с высокой активностью в приповерхностных слоях. Скорость миграции пика чернобыльского ^{137}Cs в лесной почве составляет 0,11 см·г⁻¹, в придорожной – 0,54 см·г⁻¹, скорость миграции фронта ^{137}Cs – 0,48 и 1,14 см·г⁻¹ соответственно, причем основная масса концентрируется в

Активность ^{137}Cs в лесной растительности вблизи болота Клюква (2014 г.)

| Вид растительности | ^{137}Cs , Бк·кг ⁻¹ сухого вещества | Допустимый уровень в сушеных грибах и ягодах, ^{137}Cs Бк·кг ⁻¹ сухого вещества (Российская Федерация — СанПиН 2.3.2.1078-01) |
|---|---|---|
| Грибы лисички (<i>Cantharellus</i>) | 2800 | 2500 |
| Земляника ягоды (<i>Fragaria vesca</i>) | 20 | 2500 |
| Живые мхи (<i>Bryophyta</i>) | 340–910 | – |
| Лишайник (<i>Lichenes</i>) | 920 | – |
| Листья клюквы (<i>Vaccinium</i>) | 1100 | – |

верхних 15 см. Активность ^{137}Cs в грибах лисичках *Cantharellus* несколько превышает санитарные нормы, в лесной землянике *Fragaria vesca* – ниже допустимого уровня.

Литература

Атлас активности Cs-137 в 1986 г (<http://rem.jrc.ec.europa.eu/RemWeb/pastprojects/Atlas.aspx>).

АНТРОПОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ СОЕДИНЕНИЯМИ АЗОТА КАК ФАКТОР ИЗМЕНЕНИЙ ТРОФИЧЕСКОГО СТАТУСА ЛЕСНЫХ ЭКОСИСТЕМ¹

И.В. Припутина

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино;
irina.priputina@gmail.com

Загрязнение воздушной среды соединениями азота, характерное в последние десятилетия для многих регионов мира и связанное с хозяйственной деятельностью человека, определило актуальность вопросов оценки и прогноза изменений состояния природных экосистем (их трофического статуса) в условиях повышенного поступления азота с атмосферными выпадениями (Sutton et al., 2011). Это направление экологических исследований развивается в рамках методологии критических нагрузок (critical loads), получившей, в свою очередь, развитие в связи с принятием международной Конвенцией о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния (Convention on LRTAP, 1979).

Базовые положения методологии критических нагрузок (далее КН) достаточно полно представлены в литературе (наиболее полный обзор дан в работе: De Vries et al., 2015). Методы расчета КН, основанные на определении основных потоков биогеохимического масс-баланса элементов в наземных экосистемах, используются в настоящее время для оценки экологически безопасных параметров поступления атмосферных поллютантов на локальном, региональном и транснациональном уровне, а также для анализа экологических рисков на основе расчета превышений КН (см., например: Башкин, Припутина, 2010; Припутина, 2015).

Методология КН использует эффект-ориентированный подход, предполагающий дифференцированный учет ответных реакций разных групп реципиентов (живых организмов) на внешнее воздействие, в данном случае, на поступление соединений азота в экосистемы с атмосферными выпадениями (осадками и за счет сухого осаждения). Для лесных экосистем в отношении нагрузок кислотообразующих и эвтрофирующих соединений (к которым относятся продукты трансформации оксидов азота и аммиака в воздушной среде) в методологии КН в качестве реципиентов рассматривается (а) растительность напочвенного покрова и (б) лесообразующие виды древесного яруса. Соответственно, учитываются эффекты нарушений (а) видового разнообразия лесных фитоценозов и (б) состояния древостоя, связанные с повышением содержания доступных соединений азота в почве и, как следствие, изменением азотного трофического статуса экосистем.

Возникновение подобных экологических эффектов объясняется тем, что в большинстве лесных почв пул легкодоступных соединений азота (обменного аммония и нитратов) ограничен, что определяет конкуренцию за азотное питание между древостоем и напочвенным покровом, растительностью и почвенной микробиотой. Именно эта конкуренция определяет видовой состав лесных фитоценозов, в которых, в зависимости от обеспеченности почв доступным азотом (трофического статуса) преобладают олиготрофные, мезотрофные или эвтрофные виды. Дополнительное поступление азота в легкодоступной форме с атмосферными осадками и за счет сухого осаждения ведет к повышению трофического статуса лесов, определяя комплекс взаимосвязанных изменений в системе растительность–почва и соответствующую трансформацию биогеохимического масс-баланса.

В качестве индикаторного показателя, отражающего уровень обеспеченности почв доступным азотом, в методологии КН используется содержание (концентрация) азота в почвенном растворе. Значения критических концентраций (critical limits) для разных групп растительности были определены на основе анализа эмпирических данных мониторинговых исследований в европейских лесах (Bobbink, Hettelingh, 2011).

Для территории России исследований, посвященных анализу азотного статуса лесных экосистем и оценке влияния загрязнения воздушной среды техногенными соединениями азота, не много, что объясняется относительной локализацией данного вида воздействий в пределах промышленно-урбанизированных регионов. Тем не менее, имеющиеся данные свидетельствуют о существовании проблемы азотного загрязнения лесов вблизи крупных городов и промышленных центров. С учетом

¹ Исследования выполняются в рамках темы государственного задания ИФХиБПП РАН (№ гос. регистрации АААА-А18-118013190176-2).

повышенной значимости экологических и рекреационных функций лесов для устойчивого развития промышленно-урбанизированных регионов, вопросы нормирования допустимых воздействий атмосферных загрязнителей (в частности, соединений азота) на лесные экосистемы являются актуальными. В докладе будут проанализированы рекомендуемые методологией КН значения индикаторных показателей - критических концентраций азота в почве для разных групп лесной растительности и приведены примеры оценки допустимых нагрузок эвтрофирующих соединений азота на лесные экосистемы регионов России.

Литература

- Башкин В.Н., Припутина И.В. Управление экологическими рисками при эмиссии загрязнителей. М.: Газпром ВНИИГАЗ. 2010. 186 с.
- Припутина И.В. Методология критических нагрузок и ее развитие в связи с Конвенцией о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. 2015. Т. XXVI. №2. С. 80-96. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25139929> (дата обращения: 25.04.2018).
- Bobbink R., Hettelingh J.-P. Review and revision of empirical critical loads and dose-response relationships. RIVM report 680539002. 2011. URL: <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/680539002.pdf> (дата обращения: 25.04.2018).
- Convention on LRTAP, 1979: Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. 1979. URL: <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/full%20text/1979.CLRTAP.r.pdf> (дата обращения: 25.04.2018).
- De Vries W., Hettelingh J.-P., Posch M. (eds) Critical Loads and Dynamic Risk Assessments // Environmental Pollution. 2015. Vol. 25. 662 pp. URL: <https://www.springer.com/la/book/9789401795074> (дата обращения: 25.04.2018).
- Sutton M.A., Howard C.M., Erisman J.W., Billen G., Bleeker A., Grennfelt P., Van Grinsven H., Grizzetti B. The European Nitrogen Assessment: Sources, Effects and Policy Perspectives. Cambridge Univ. Press. 2011. 348 pp.

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ГОРОДА ЭЛЕКТРОСТАЛЬ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ¹

М.И. Пятова, Г.В. Мотузова, Н.Ю. Барсова, М.М. Карпухин

Факультет почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва; pyatova_maria@mail.ru

Одним из городов Московской области с мощной техногенной нагрузкой является город Электросталь – центр металлургии и тяжелого машиностроения Подмоскovie. Город Электросталь расположен в 52 км к востоку от Москвы, и был основан в связи с началом строительства электрометаллургического завода качественных сталей. Основными источниками загрязнения атмосферы на территории города Электросталь являются градообразующие предприятия:

- 1) ОАО «Металлургический завод «Электросталь».
- 2) ОАО «Электростальский завод тяжелого машиностроения» (ОАО «ЭЗТМ»).
- 3) ОАО «Машиностроительный завод» (ОАО «Элемаш»).
- 3) ЗАО «Электростальский домостроительный комбинат» (ЗАО «ЭДСК»).
- 4) ОАО «Электростальский химико-механический завод» (ОАО «ЭХМЗ»).

Сведений о содержании металлов в почве города недостаточно. В связи с этим была поставлена цель работы: оценить степень загрязнения почв города Электросталь тяжелыми металлами.

Материалы и методы исследования. Для исследования почв на территории города Электросталь были выбраны 10 точек опробования. Две «фоновые» точки располагаются на старопахотных угодьях с луговой растительностью на окраинах города, где в значительной степени сохранился натуральный природный ландшафт. По одной точке располагаются в жилом квартале, в парковой зоне на северо-западе города, вблизи Фрязевского шоссе и в 30 м на восток от железнодорожных путей. Остальные четыре расположены вблизи основных промышленных предприятий.

К каждой точке было отобрано по 4 индивидуальных и 1 смешанному образцу на глубинах 0–5 см и 5–20 см. В смешанных почвенных образцах и в материнской породе фона 1 и фона 2 была определена актуальная кислотность методом потенциометрии. Извлечение кислоторастворимых форм соединений тяжелых металлов из почв проводили 1 н. HNO₃ (24 часовое настаивание при 25°C) и 5 н. HNO₃ (6 часовое кипячение). Извлечение подвижных форм ТМ смешанных образцов проводили в ацетатно-аммонийной вытяжке при рН 4,8. Для данного анализа использовались смешанные образцы всех точек. Определение металлов в вытяжках проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в химико-аналитическом центре факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова. Оценка состояния почв г. Электросталь проведена также на основе использования

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-05-00755.

Таблица 1. Отношение содержания тяжелых металлов в вытяжке 1 н HNO₃ из городских почв по отношению к фоновой (C_i/C_ф)

| Место отбора образца | Глубина (см) | V | Cr | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | As | Sr | Mo | Cd | Ba | Pb |
|--|--------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|-----|-------------|
| Железная дорога | 0–5 | 1,2 | 1,6 | 1,0 | 0,9 | 2,0 | 1,8 | 1,4 | 2,1 | 4,5 | 1,8 | 0,4 | 0,7 | 0,9 |
| | 5–20 | 0,5 | 0,4 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,5 | 0,9 | 0,5 | 0,3 | 0,2 | 0,3 |
| Участок парка | 0–5 | 1,6 | 1,2 | 1,0 | 1,1 | 2,0 | 3,1 | 0,9 | 2,3 | 0,8 | 1,1 | 0,7 | 0,6 | 1,3 |
| | 5–20 | 1,8 | 1,4 | 1,1 | 1,3 | 2,5 | 4,1 | 1,5 | 2,1 | 0,9 | 1,3 | 4,3 | 0,8 | 1,7 |
| ОАО ЭХМЗ | 0–5 | 2,5 | 5,7 | 2,0 | 3,0 | 7,9 | 30,5 | 11,5 | 4,7 | 2,9 | 4,0 | 8,1 | 1,9 | 11,3 |
| | 5–20 | 1,8 | 3,4 | 1,4 | 1,9 | 9,4 | 17,4 | 8,0 | 4,0 | 2,9 | 3,5 | 3,1 | 1,1 | 5,4 |
| ОАО "ЭЛЕМАШ" | 0–5 | 4,0 | 2,8 | 1,4 | 1,1 | 6,2 | 15,6 | 5,1 | 3,2 | 3,6 | 2,0 | 3,3 | 1,8 | 4,5 |
| | 5–20 | 2,2 | 2,1 | 1,1 | 1,1 | 5,9 | 24,2 | 4,8 | 3,5 | 3,9 | 2,4 | 1,8 | 2,3 | 0,3 |
| АО "Электростальский металлургический завод" | 0–5 | 3,8 | 9,3 | 3,2 | 5,5 | 34,1 | 13,1 | 12,4 | 2,8 | 2,7 | 9,4 | 5,1 | 1,9 | 7,3 |
| | 5–20 | 3,3 | 6,4 | 2,0 | 3,9 | 25,0 | 12,5 | 8,0 | 1,9 | 1,6 | 5,6 | 4,5 | 1,4 | 5,1 |
| Фрязевское шоссе | 0–5 | 0,9 | 1,3 | 0,8 | 1,0 | 2,3 | 3,4 | 4,9 | 2,2 | 1,7 | 1,9 | 1,2 | 0,7 | 2,9 |
| | 5–20 | 1,2 | 1,7 | 0,9 | 1,5 | 4,2 | 3,0 | 4,4 | 2,5 | 2,1 | 2,5 | 1,2 | 0,8 | 3,6 |
| ОАО "ЭЗТМ" | 0–5 | 2,5 | 3,6 | 1,5 | 2,1 | 12,2 | 9,5 | 5,4 | 2,6 | 2,5 | 2,9 | 2,7 | 1,6 | 4,7 |
| | 5–20 | 2,2 | 3,6 | 1,3 | 2,4 | 13,1 | 6,1 | 4,8 | 2,0 | 1,5 | 4,2 | 1,4 | 1,0 | 4,3 |
| Жилая зона | 0–5 | 3,1 | 5,2 | 2,3 | 2,1 | 7,8 | 6,8 | 5,6 | 4,1 | 2,8 | 2,1 | 0,2 | 1,5 | 3,0 |
| | 5–20 | 4,0 | 6,5 | 2,8 | 2,7 | 11,1 | 9,8 | 8,6 | 5,4 | 4,5 | 3,2 | 0,5 | 2,2 | 4,9 |

Примечание. Жирным шрифтом выделены значения C_i/C_ф>3,0.

коэффициента концентрации и трех нормативных показателей: результатов сопоставления содержания ряда тяжелых металлов в кислотных вытяжках с ОДК, ПДК и суммарному индексу загрязнения исследованных почв (по Саету).

Результаты и обсуждение. Фоновая почва №1 имеет нейтральные значения pH (7,12 на глубине 0–5 см и 7,63 на глубине 5–20 см). Фоновая почва №2 имеет на всей глубине кислые значения (pH 5,30). Такая разница показателей связана в первую очередь с почвообразующей породой. Практически во всех почвах города обнаружено значительное повышение значений pH относительно фоновых. Образцы, взятые на промышленной территории города, имеют щелочную реакцию среды, что связано с техногенным воздействием. Особенно высокие значения pH 8,5–9,0 в почве, отобранной у железной дороги. Высокие значения pH в почвах города, вероятно, являются следствием попадания в почвы различных материалов и отходов, содержащих щелочные и щелочноземельные металлы. Предположительно, это связано с действием Электростальского домостроительного комбината и химико-механического завода. Фоновые почвы различаются и по элементному составу. В фоновой точке №1, с нейтральными значениями pH, больше щелочных и щелочно-земельных элементов – Mg, Ca, K (в 5–8 раз), но меньше Fe, Al, Mn, Cu, Co, Ni, Cr, Zn. Более близкие значения pH, меньшие концентрации микроэлементов дают нам основания выбрать Фон №1 в качестве единственного городского фона, и дальнейший расчет коэффициента концентрации вести относительно него. В табл. 1 приведены коэффициенты концентрации по отношению к фону (C_i/C_ф).

Самые высокие уровни загрязнения почв регистрируются на территориях, прилегающих к АО «Металлургический завод Электросталь» (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, V, Cr, Mn, Co, As, Sr, Mo, Ba), ОАО «ЭХМЗ» (Cu, Zn, Cd, Ni, As, Mo, Co, Sr, V, Co) и ОАО «Элемаш» (Cu, Ni, Zn, Pb, V, Sr, Cd, As, Cr, Mo, Ba). Приоритетными загрязняющими металлами являются Ni, Cu и Zn.

В точках с самым высоким уровнем загрязнения почв ТМ:

- Содержание подвижных форм ТМ в почвах превышает фоновые значения в 56 раз (Ni), 53 раза (Cu) и в 14 раз (Zn).
- Содержание кислоторастворимых соединений ТМ в почвах (1 н. HNO₃) превышает фоновые значения в 34 раза (Ni), в 30 раз (Cu) и 11 раз (Zn).
- Содержание подвижных форм соединений Ni, Cu и Zn в почвах превысило их предельно допустимую концентрацию в 7, 12 и 4 раза соответственно.
- Содержание соединений Ni, Cu, Zn, As и Cd в почвах превысило ОДК в 1,2–2 раза (табл. 2).

По суммарному показателю загрязнения почв (Z_ф), лежащих в непосредственной близости к названным промышленным и металлургическим предприятиям, г. Электросталь, имеют опасный уро-

Таблица 2. Содержания тяжелых металлов (мг/кг) в почвах г.Электросталь

| Место отбора образца | Глубина (см) | Cu | Ni | Zn | As | Cd | Pb |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|------------|------|
| Фоновая почва | 0–5 | 11,4 | 9,0 | 33,3 | 2,0 | 0,3 | 7,0 |
| | 5–20 | 12,1 | 7,8 | 31,8 | 2,3 | 0,1 | 7,2 |
| Железная дорога | 0–5 | 13,2 | 13,1 | 31,5 | 3,4 | 0,1 | 27,1 |
| | 5–20 | 7,0 | 7,7 | 12,8 | 1,7 | 0,1 | 4,5 |
| Участок парка | 0–5 | 25,2 | 22,4 | 39,1 | 12,2 | 0,2 | 10,7 |
| | 5–20 | 23,3 | 23,6 | 42,6 | 10,5 | 0,2 | 11,8 |
| ОАО ЭХМЗ | 0–5 | 57,4 | 136,0 | 242,1 | 9,3 | 2,5 | 73,7 |
| | 5–20 | 76,3 | 127,0 | 154,6 | 10,6 | 0,5 | 58,8 |
| ОАО "ЭЛЕМАШ" | 0–5 | 43,5 | 98,6 | 103,4 | 5,3 | 0,9 | 29,1 |
| | 5–20 | 54,5 | 159,8 | 92,0 | 6,0 | 0,3 | 19,5 |
| АО "Электростальский металлургический завод" | 0–5 | 263,9 | 91,4 | 293,1 | 10,1 | 1,6 | 53,2 |
| | 5–20 | 187,8 | 93,4 | 171,3 | 10,8 | 0,8 | 35,5 |
| Фрязевское шоссе | 0–5 | 19,9 | 27,0 | 99,0 | 3,0 | 0,5 | 32,3 |
| | 5–20 | 35,5 | 22,3 | 81,6 | 7,6 | 0,2 | 18,1 |
| ОАО "ЭЗТМ" | 0–5 | 99,3 | 69,7 | 139,1 | 6,8 | 0,9 | 34,4 |
| | 5–20 | 111,7 | 49,2 | 112,2 | 6,8 | 0,3 | 44,5 |
| Жилая зона | 0–5 | 42,1 | 36,8 | 85,6 | 4,6 | 0,2 | 19,4 |
| | 5–20 | 38,1 | 36,7 | 83,6 | 4,9 | 0,2 | 17,2 |
| ОДК | | 132 | 80 | 220 | 10 | 2 | 130 |

Примечание. Жирным шрифтом выделены значения, превышающие установленные ОДК.

вень загрязнения. Жилые кварталы, парковая зона и участок у железной дороги имеют не опасный уровень загрязнения.

МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ В ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ПРОВИНЦИИ (НА ПРИМЕРЕ ЗАУРАЛЬСКОЙ ЗОНЫ РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН)

Ю.С. Рафикова, И.Н. Семенова, Р.Ф. Хасанова, Я.Т. Суяндукوف

Сибайский филиал Института стратегических исследований Республики Башкортостан,
Сибай, Башкирия; alexa-94@mail.ru

В юго-восточной части республики Башкортостан, расположенной в геохимической провинции в Зауралье, находится большое количество месторождений полиметаллических руд, разработка которых обуславливает специфику экологических проблем. Приоритетными загрязнителями окружающей среды региона являются тяжелые металлы (ТМ). Население, проживающее на территории геохимической провинции, подвержено воздействию двоякого рода: техногенному со стороны горнорудного производства (шахты, карьеры, обогатительные фабрики, отвалы породы, хвостохранилища) и природному, обусловленному повышенным содержанием ряда химических элементов в объектах окружающей среды. Промышленное освоение рудных месторождений усиливает геохимическую миграцию ТМ, что приводит к накоплению их в токсичных концентрациях в различных биологических средах, в том числе в организме человека и может спровоцировать развитие так называемых экологически обусловленных заболеваний. Вышеизложенное определяет актуальность проведения мониторинга за накоплением ТМ в почвах указанной территории.

По показателю загрязнения Z с учетом фонов к опасной категории загрязнения почв ТМ относится 2,2% и к умеренно опасной – 9,3% из всех обследованных Росгидрометом за 2007–2016 гг. населенных пунктов Российской Федерации, их отдельных районов, одно- и пятикилометровых зон вокруг источников загрязнения (ИЗ). Отмечено, что в основном с 2007 г. явного накопления общего содержания ТМ в обследованных в 2016 г. почвах городов и их окрестностей не зарегистрировано.

Согласно данным Росгидромета, представленным в Государственном докладе «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году», города Зауральской зоны Республики Башкортостан (Сибай и Баймак) вошли в перечень пунктов РФ с умеренно опасной категорией загрязнения почв ТМ за 2007–2016 гг. Наблюдение в указанных населенных пунктах было проведено однократно в 2011 г. Отмечено, что приоритетными техногенными металлами являются медь, кадмий, цинк и свинец, а по показателю Z , рассчитанного с учетом кларков, почвы в однокилометровой зоне вокруг источника загрязнения относятся к опасной категории.

В связи со сложностью условий почвообразования почвенный фон данной территории характеризуется большим разнообразием его типов и разновидностей. В целом преобладают черноземы, занимающие до 96% почвенного покрова. В полосе расчлененных предгорий доминируют маломощные грубоскелетные почвы и черноземы, преимущественно выщелоченные. В южной части Зауральской равнины распространены относительно малогумусные черноземы обыкновенные, южные и солонцеватые.

На участках, где были проведены исследования, в почвенном покрове представлены черноземы обыкновенные и типичные, горные черноземы, серые лесные и горно-лесные серые почвы, сочетания горно-подзолистых и бурых лесных почв.

На территории региона расположен ряд административных районов, различающихся по количеству месторождений полиметаллических руд и по степени их промышленной разработки. Относительно низким уровнем техногенеза характеризуются Абзелиловский и Зилаирский районы. Анализ валового содержания ТМ в почвенном покрове Абзелиловского района выявил, что их средние концентрации не превышают кларковое значение, за исключением содержания марганца, уровень которого превышал кларк в 2,3 раза. В то же время средние значения валового содержания металлов в почве не превышали ПДК. Содержание подвижных форм металлов в почве составляло: меди – 2,1 ПДК и никеля – 1,6 ПДК. В почвах Зилаирского района обнаружено превышение ПДК по валовому содержанию таких тяжелых металлов, как медь (в 1,6 раза), марганец (в 3,2 раза), кадмий (в 2,5 раза). Содержание подвижных форм металлов в почве превышало ПДК по меди (в 2,8 раза), марганцу (в 1,5 раза). В целом, по рассчитываемому суммарному показателю Z (по валовому содержанию металлов с учетом фонов) исследуемые почвы Абзелиловского и Зилаирского районов были отнесены к допустимой категории загрязнения.

На территории Баймакского и Хайбуллинского районов, а также в г.Сибай расположены карьеры по добыче медно-цинковой руды и крупные горно-обогадительные комбинаты.

Нами в течение 2005–2016 гг. было изучено загрязнение ТМ почв г.Сибай на территориях, подверженных техногенному воздействию со стороны Сибайской обоганительной фабрики (СОФ) и отвалов карьера Сибайского рудника. Многолетняя деятельность СОФ привела к формированию химически загрязненных почв, основной ареал которых расположен в радиусе 5 км от ИЗ. Наибольшее превышение ПДК составило: для Cu в 14,3 раза, для Zn в 5,5–5,8 раз и для Pb в 1,1 раза. Уровень Fe в этих почвах превышал кларковое значение. Содержание подвижных форм составляло: Cu – 2,1–24,5 ПДК, Zn – 1,2–6,5 ПДК, Mn – 1,4–1,9 ПДК, Ni – 1,6–3,4 ПДК. Суммарный показатель загрязнения почв в данной зоне достигал 48,8 что соответствует высоко-опасной категории. Преимущественный вклад в суммарное загрязнение вносят Cd, Cu, Pb и Zn.

В радиусе 2 км от отвалов Сибайского карьера по добыче медно-цинковой руды валовое содержание Cu превышало ПДК более чем в 18 раз, Pb – в 2,5 раза. Оценка степени загрязнения почв в зоне влияния отвалов Сибайского карьера позволила отнести почвы к высоко- и умеренно опасной категории.

На территории Хайбуллинского района нами были исследованы почвы, находящиеся под влиянием карьера Бурибаевского ГОКа и отвалов карьера месторождения «Юбилейное», отличающихся по длительности их разработки.

В почвах, находящихся под влиянием Бурибаевского комбината, было отмечено повышенное валовое содержание Cu (1,5 ПДК), Zn (1,1–3,0 ПДК), Cd (1,8–2,1 ПДК) Pb (1,1–2,1 ПДК), и Ni (1,5–1,7 ПДК). Также было отмечено повышенное содержание подвижных соединений Cu (до 4,1 ПДК), Mn (1,2 ПДК) и Ni (2,4 ПДК). Указанные почвы имели умеренно опасную категорию загрязнения. В почвах в окрестностях отвалов месторождения «Юбилейное», разрабатываемого относительно недавно, выявлено повышенное содержание кобальта (2,0 ПДК), свинца (1,3 ПДК), железа (1,9 кларка), подвижной формы меди (5,3 ПДК), цинка (1,1 ПДК), железа (3,6 кларка), никеля (2,3 ПДК).

Помимо действующих горнорудных предприятий на территории Башкирского Зауралья расположены отработанные карьеры и шахты, представляющие собой экологическую угрозу для населения расположенных вблизи них поселков. К населенным пунктам такого рода относятся поселки Ишмурино, Тубинск и Семеновск Баймакского района, жители которых в прошлом веке были заняты на разработке крупных месторождений полиметаллических руд. В настоящее время в связи с истощением запасов руды разработка месторождений прекращена, и население занимается, в основном, сельскохозяйственным производством. Согласно результатам наших исследований, почвы окрестностей отработанных рудников Баймакского района были отнесены к допустимой (по валовому содержанию) и высоко опасной (по подвижным формам) категории загрязнения. Приоритетными загрязнителями являются Fe, Zn, Cu, Cd. Таким образом, несмотря на прекращение активной производственной деятельности по добыче руды экологические проблемы, связанные с повышенным содержанием ТМ в объектах окружающей среды, не потеряли своей актуальности.

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ МОНИТОРИНГА ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ В УКРАИНЕ

В.Л. Самохвалова, А.И. Фатеев, Е.В. Лучникова

*ННЦ «Институт почвоведения и агрохимии имени А.Н. Соколовского», Харьков, Украина;
v.samokhvalova.com@gmail.com*

Обеспечение устойчивого управления почвенными ресурсами с целью охраны и рационального их использования, приостановление развития деградации и достижение нейтрального ее уровня, охрана и восстановление ресурсного потенциала почв являются в Украине приоритетными направлениями действий на национальном уровне в сфере качества почв (Балюк С.А., Медведев В.В., 2010, 2012; 2015).

Обязательность использования данных мониторинга для определения степени ухудшения плодородия почв при техногенном загрязнении обусловлена положениями Земельного кодекса и Закона об охране земель Украины. Мониторинг почв (диагностика, оценивание, прогнозирование), в том числе и техногенно загрязненных поллютантами разной природы и интенсивности, является базовой составляющей экомониторинга почвенными ресурсами. Однако единая объективная система мониторинга процессов техногенного загрязнения почв в Украине отсутствует вследствие: 1) ведомственной разобщенности действующих сетей обследования почв земельных участков разного характера использования (с.-х. назначение; промышленное, жилищное и коммунальное и др.) на базе областных центров охраны плодородия почв МинАП и продовольствия Украины, Минэкологии и природных ресурсов Украины, Минздравоохранения Украины; 2) эпизодического характера проведения обследований техногенно загрязненных территорий; 3) сложностью обобщения, конкретизации и использования результатов, полученных разными методами с использованием различных экстрагентов; 4) несовершенства методологии проведения мониторинговых исследований, связанным с научно-методическим и информационно-аналитическим обеспечением проведения базовых обследований, их периодичностью, адекватностью отражения почвенной, литологической и гидрологической неоднородности территорий мониторинга; выбора почвенных эталонов, установления геохимического фона содержания химических элементов, оценивания миграционной способности загрязнителей в трофических цепях, их подвижности, доступности растениям; учета буферности почв и других интегральных свойств для получения точной, объективной информации о качестве почв в зонах константных и периодических эмиссий загрязнителей, а также локального, диффузного и регионального загрязнения.

Результатами информационно-аналитических исследований на базе обобщения результатов почвенно-геохимических обследований и, учитывая разные экспертные оценки, установлено, что около 15 % с.-х. угодий страны нуждается в оздоровлении от различных видов загрязнения. Определены площади территорий, соответствующих опасному и очень опасному уровню загрязнения тяжелыми металлами (ТМ) в зонах влияния атмотехногенных эмиссий предприятий черной и цветной металлургии, коксохимической промышленности, ТЭС, отвалов шахт и автодорог. По экспертным оценкам ННЦ «ИПА имени А.Н. Соколовского» установлено, что площадь деградированных (малопродуктивных и загрязненных) почв Украины достигает почти 15 млн. га. По оценкам отдела охраны почв ННЦ «ИПА имени А.Н. Соколовского» установлено, что общая площадь загрязненных почв в Украине составляет около 8,7 млн. га, из них 4,2 млн. га – радиационно загрязнены; 1,7 млн. га - загрязнены ТМ в зонах влияния стационарных и мобильных источников техногенных эмиссий; 2,8 га - загрязнены контаминантами органического и неорганического происхождения. Для эффективного решения вопросов мониторинга загрязненных почв необходим мониторинг системы «атмосферный воздух–почва–растение». Из-за трудоемкости отбора проб воздуха, необходимости анализа широкого спектра химических элементов (как правило, ТМ в атмосферном воздухе контролируют только в промышленных зонах) в условиях крупных городов со сложной промышленно-селитебной застройкой, ограниченное число стационарных точек наблюдения не позволяет получить достоверную информацию о пространственном распределении загрязняющих веществ в зонах влияния атмотехногенных эмиссий. Актуальным является мониторинг снежного и почвенного покрова, как депонирующих загрязнения сред.

Объекты исследования – загрязненные почвы Харьковской области и незагрязненные их аналоги (черноземы обыкновенные среднегумусные выщелоченные, черноземы типичные остаточносолонцеватые, черноземы типичные среднегумусные, черноземы типичные остаточносолонцеватые, черноземы деградированные, черноземы оподзоленные, черноземы глинисто-песчаные и супесчаные, лугово-черноземные, луговые слабосолонцеватые, лугово-болотные солонцеватые, дерновые песчаные и глинисто-песчаные, серые оподзоленные, темно-серые оподзоленные).

На основании обобщения результатов снеговой съемки (46 точек, плотность отбора – 5 проб на 1 км², в районах ожидаемого наибольшего загрязнения количество точек отбора увеличивали до 25–30 на 1 км²; три тура обследования, мониторинговая площадь 100 тыс. га, время экспозиции снега – 2 месяца, площадь отбора – 800–1700 см², использование снегоотборника) в районах константного влияния

атмотехногенных эмиссий Харьковской области (Змиевская ТЭС ОАО «Центрэнерго», ПАО «Балцем») Евроцемент–Украина) исследованы общие пространственные закономерности его загрязнения. Проведен качественный и количественный анализ запыленности приземных слоев атмосферы в зимний период, рассчитаны величины атмосферных выпадений и установлено, что сумма элементов в зависимости от расстояния до источника атмотехногенных выбросов колеблется в пределах 29–145 мг/л атмосферных осадков или 150–725 кг/га, определены их кислотность, качественный и количественный состав анионов и катионов снеговой воды используя как экспрессные натурные исследования, так и экоаналитические и картографические методы камерального этапа работ. Разработан перечень показателей оценки загрязнения снега как информативного планшета накопления соединений химических элементов в почве атмотехногенного происхождения, созданы электронные карты. Установлено, что поступление нерастворимых форм Pb с твердыми выбросами составляет 109 т в год, Mn – 234 т, Co – 10 т, Cu – 49 т, Zn – 129 т в год. Выявлено, что мелкодисперсные частицы распространяются на 22 км от центра эмиссий ЗТЭС, что соответствует превышению фоновых уровней содержания Pb, Cu, Fe, Cd, Ni, Cr в 2–5 раз. На поверхность почвы в радиусе 1–5 км выпадает от 130 до 394 т / км² пыли, в зоне 5–10 км - от 50 до 120 т/км², на расстоянии 10–15 км – от 10 до 50 т/км² пыли.

При использовании расчетного метода, на основании среднего содержания ТМ в угле (Zn – 127, Ni – 27, Co – 8, Fe – 2250, Mn – 300, Pb – 12, Cu – 34, Cr – 52 мг / кг), среднего содержания ТМ в шлаке (Zn – 3,4, Ni – 1,9, Co – 0,75, Fe – 201, Mn – 26,5, Pb – 27, Cu – 2,6, Cr – 0,65 мг / кг) установлено, что с газопылевыми выбросами поступает в атмосферу 97% Zn, Co – 90%, Fe – 99%, Mn – 91%, Pb – 77%, Cu – 92%, Cr – 99%.

Определено, что со снежными осадками на поверхность почвы поступает значительное количество ТМ. Содержание Cu, Fe, Zn, Mn в водорастворимой форме составляет 2,9; 3,9; 4,2; 4,7 мг/л талой воды соответственно. Максимумы содержания растворимых форм всех определяемых ТМ установлены в зоне непосредственного воздействия эмиссий (0–10 км), Zn и Mn – на расстоянии до 20 км от центра выбросов. Значительно большую величину составляют нерастворимые в воде соединения ТМ, как компоненты атмотехногенных выбросов. Так, содержание Zn в 1 кг выбросов колебался в пределах 200–800 мг, Co – 10–100 мг, Cu – 80–250 мг, Pb – 42–1000 мг / кг твердых выбросов в зависимости от расстояния до источника загрязнения, пространственного перераспределения загрязняющих веществ.

Исследованиями (период наблюдений 15 лет) также установлено существенную разницу содержания отдельных металлов в техногенных зонах ЗТЭС и ПАО «Балцем». Так, в зоне цементного производства значительно выше концентрация Ni, Pb и Mn, техногенной зоне ЗТЭС – Fe > Zn > Mn > Cu > Pb > Cd > Ni > Co > Cr. Оценивание загрязнения снежного покрова учитывает распределение, как отдельных металлов загрязнителей, так и их ассоциаций, обусловленных полиэлементным характером химического состава техногенных потоков при формировании ореолов загрязнения. Интенсивность накопления ТМ (Zn, Cu, Pb и др.) в снеге следует сравнивать с их расчетными допустимыми уровнями содержания на основании установленных корреляций с выбросами ЗТЭС и ОАО «Балцем» и содержанием подвижных форм ТМ в почве, а также растворимых их форм в снежном покрове и валового их содержания в почве. К примеру, установлены достоверные корреляции между концентрацией растворимых форм Zn в пылевых выпадениях из атмосферы, депонированных снежным покровом на высокобуферных и малобуферных почвах районов влияния ЗТЭС и ОАО «Балцем», между валовым содержанием Zn и содержанием его подвижных форм в почвах различной буферной способности. Определено, что ПДК Zn в воздухе соответствует концентрация в снежном покрове – 3,19 мг/л, и 6,95 мг/кг подвижных форм металла в высокобуферных почвах, 4,4 мг/кг – для малобуферных почв зоны 0–10 км от источников атмотехногенных загрязнений (соответственно $R = 0,87$, $R = 0,76$). Таким образом, существующие пространственные закономерности распределения загрязнителей свидетельствуют о том, что ТМ атмосферы является значительным фактором влияния на почвенные процессы. Установленные соотношения позволяют для отдельных элементов определить уровни их содержания в депонирующих средах (снег, почва), что увеличивает степень вероятности обнаружения превышения ПДК металлов в атмосферном воздухе. Установленные корреляционные связи в системе «аэрозоль-выпадение» свидетельствуют о том, что при исследовании состава снежного покрова эффективным является изучение распределения ассоциации металлов, которая отражает весь комплекс химических элементов, загрязняющих атмосферный воздух. Таким образом, металлы выбросов промышленных объектов, являются индикаторами техногенного воздействия на почву и растения. Распределение ТМ в снежном покрове фиксирует загрязнения и зоны их влияния.

По результатам обследования почвенного покрова вокруг автодорог (зоны влияния мобильных источников атмотехногенных эмиссий) установлено, что автотранспортное загрязнение является одним из самых опасных и достаточно специфическим типом техногенной нагрузки, который оказывает существенное влияние на почвы придорожных полос. Земли, расположенные вдоль автодорог с интенсивным движением, как правило, опасны в экологическом отношении в результате накопления в почвах и расте-

ниях вредных для здоровья человека веществ. В отработанных газах двигателей внутреннего сгорания содержится более 160 вредных производных углеводородов. При сжигании бензина приоритетным загрязнителем является также Pb, а дизтоплива – Ni; значительное количество Cd содержится в шинах автомобилей. Содержание Pb в почвах десятиметровой придорожной полосы превышает фоновые показатели в 2–7 раз, а в отдельных случаях – превышение на один-два порядка для участков, незащищенных лесополосами, где техногенное загрязнение ТМ наблюдается на расстоянии до 50–100 м от дорог.

Результатами обследования почвенного покрова зон влияния постоянных атмотехногенных эмиссий Харьковской области установлено, что на расстоянии до 30 км от константных источников выбросов Змиевской ТЭС и ОАО «Балцем» имеет место значительное накопление ТМ (Pb, Cr, Ni, Cd, Zn и др.) и их соединений в нехарактерных для фоновых территорий сочетаниях. Суммарный показатель загрязнения почв подвижными формами ТМ достигает опасного уровня, а превышение ПДК достигает в растениях, выращенных на этих почвах, по Pb – от 5,0 до 22 ПДК, по Cd – от 5,5 до 15 ПДК, по Ni – от 2,8 до 8,5 ПДК, Cr – от 5,0 до 25 ПДК и выше при установленной прямой зависимости с избытком его содержания в почве. Установлено высокие уровни загрязнения ТМ у лука (перо), укропа, хрена, петрушки, капусты. Значительным накоплением в зерне Cr и Ni характеризуются все зерновые культуры, Pb и Cd - озимые пшеница и рожь, Pb - ячмень и овес. Относительно невысокий коэффициент накопления токсикантов в огурцах, помидорах, кабачках, свекле и моркови. Наиболее высокий коэффициент поглощения Cr и Ni установлен для бобов, Cd – у фасоли. Таким образом, техногенное загрязнение почв является эколого-экономической проблемой, влияющей на качество почв, сопровождается существенными негативными изменениями оптимального характера использования почв земельных участков различного назначения, негативными проявлениями отдельных экологических функций почв и изменением их свойств, процессов и режимов; изменением модели оптимального состояния почв для эффективного их использования, снижением эффективности использования минеральных удобрений, снижением продуктивности растений и ухудшением качества продукции.

Диагностика загрязнения почв ТМ включает: 1) диагностику состояния химических элементов в атмосферном воздухе и депонирующих средах при определении общих закономерностей загрязнения снежного покрова, проведения лишено – и фитоиндикационных исследований, мониторинга стационарных и мобильных источников атмотехногенных эмиссий загрязнителей; 2) диагностику экологического состояния почвенной системы использованием биологических методов и показателей микробиологической и биохимической активности почв, фитоиндикационных исследований с использованием анатомо-морфологических и физиолого-биохимических показателей растений; 3) использование физико-химических методов диагностики состояния почв разной буферности с использованием различных экстрагентов и атомно-абсорбционной спектрофотометрии; 4) использование системы показателей разновременной диагностики, включающей базовые и дополнительные показатели; 5) диагностику техногенных изменений в почвах при оценивании рисков проявления недостатка микроэлементов (МЕ) и токсичности избытка ТМ в почвах.

Оценивание экологического состояния почв разного генезиса при техногенном воздействии загрязнения предусматривает: 1) оценивание уровней воздействия загрязнителей; 2) оценивание изменений свойств почв; 3) оценивание уровней загрязнения почв и опасности загрязнения; 4) интегральное оценивание и генерализация информации при создании информационной системы данных и построении электронных карт.

Прогноз загрязнения почв ТМ является комплексной, многоэтапной в реализации задачей, базируется на статистико-математических моделях трансформации загрязнителей в почвах разной буферности, в системе почва-растение. Разработаны способы прогнозирования содержания МЭ/ТМ и макроэлемента азота в почвенной системе (Патенты № 107854 UA, № 113828 UA, № 115014 UA, № 120082 UA) на примере обследованных почв разного генезиса природно-климатических зон Украины, загрязненных почв Харьковской и Луганской областей и интенсивно удобренных (органоминеральная, органическая и минеральная системы удобрения) почв Харьковской, Полтавской и Львовской областей. В разработанных методических подходах обобщением данных, установлением новых закономерных связей показателей гумусного, энергетического и элементного статуса почв разных типов обеспечивается расширение спектра диагностических показателей с определением их парных комбинаций и одновременным повышением информативности, точности, экспрессности прогнозирования уровней содержания химических элементов, гумуса и энергетического состояния почв для прогноза и нормирования их качества. Доказана возможность использования показателей энергоёмкости почвы – теплотворной способности гумуса и запасов энергии в слое 0–20 см и/или их комбинационных пар с показателями гумусного (например, общее содержание и групповой состав гумуса) и элементного статуса почвы в качестве информативных критериев для оценки элементного статуса и состояния гумуса почв при фоновых условиях и техногенного загрязнения ТМ.

Актуальным является дальнейшее развитие нормативно-методической базы мониторинга техногенно загрязненных почв, проведение патентно-информационных исследований и разработка на их основе новых методических подходов диагностики, оценивания и прогнозирования загрязнения почв, системы почва-растение и сопредельных сред с учетом трансграничных воздействий загрязнения; унификация и стандартизация методик; международные проекты и программы по разработке новых методов исследования загрязненных почв и сопредельных сред в рамках трансграничного сотрудничества в сфере экологической и продовольственной безопасности окружающей среды.

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ТЕРРИТОРИИ г. ЯКУТСКА

Н.Е. Сивцева

Арктический научно-исследовательский центр Академии наук РС(Я), Якутск; sivnatalia81@mail.ru

Почвы селитебных ландшафтов, являясь одной из составных частей такой крупной системы, как педосфера, занимают в ней довольно обособленное положение. Почвы селитебных ландшафтов отличаются от многих подобных геохимических систем не только по общему количеству, но и по особенностям техногенного поступления веществ в повышенных концентрациях. Эти вещества попадают в почвы как непосредственно, так и через атмосферу, с водными растворами и ежегодным опадом городской растительности, получившей в аномальных концентрациях элементы из городских, подверженных техногенезу вод и атмосферы [1].

Для установления распространенности химических элементов в почвах населенных пунктов, необходимо проведение мониторинговых исследований с заложением ключевых участков.

Постоянные мониторинговые наблюдения с целью детализированного и комплексного изучения экосистем урбанизированных территорий долины Туймаада и г. Якутска в частности, проводятся с 2000 г. В рамках «Экологического мониторинга долины Туймаада» сотрудниками ИПЭС АН РС(Я), а в последствии НИИПЭС СВФУ. Пристальное внимание в ходе работ уделяется влиянию на почвенный покров г. Якутска таких крупных объектов, как Птицефабрика, ДСК, молокозавод, хлебокомбинат, авиапорт, ЯГРЭС, ЯТЭЦ, а так же состоянию почвогрунтов придорожных территорий. В целом установлено, что в почвах территории города Якутска содержатся высокие концентрации валовых форм бериллия, ванадия, титана, хрома, марганца, кобальта, никеля, меди, молибдена, кадмия, олова, сурьмы, таллия. Содержание этих элементов достигает и даже превышает уровень ПДК для почв, но фиксируются в разрозненных точках, как правило, охватывая селитебные территории г. Якутска, вблизи перекрестков с наиболее интенсивным движением автотранспорта. Элементами, дающими площадные аномалии на уровне ПДК, являются свинец и цинк, заметные аномалии формируют также ртуть, медь, бор и олово.

Начиная с 2008 г. начались совместные работы с сотрудниками лаборатории прикладной зоологии НИИПЭС СВФУ и кафедры общей биологии БГФ СВФУ для оценки качества среды с применением биоиндикационных методов, основанных на цитогенетическом и морфогенетическом анализе [2].

В 2017 г. исследования продолжены в рамках НИР «Изучение антропогенного воздействия на состояние природной среды в районе среднего течения р. Лена», выполняемого в рамках Госзадания Академии наук РС(Я).

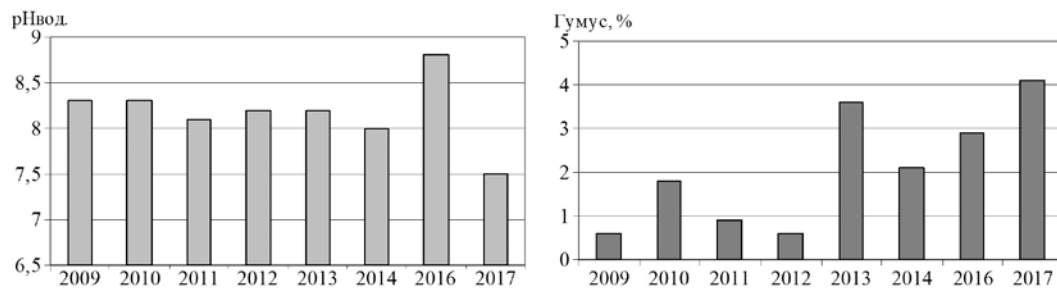
Целью исследований была оценка состояния среды на территории и в окрестностях г. Якутска по состоянию основных компонентов наземных экосистем и биогеохимическим показателям. В данной статье приведены результаты геохимических исследований почвенного покрова.

В ходе исследований 2017 г. заложено 19 ключевых мониторинговых площадок на территории города (включая рекреационную зону) и 6 площадок в пригородных лесах долины Туймаада, обследованы пашни пригородных хозяйств. Для оценки эколого-геохимической ситуации проанализировано 65 проб почв.

Химические и физико-химические свойства почв определялись в аккредитованных лабораториях. Каждый анализ проведен двукратной повторности при $d = 15-30\%$, $p = 0,95$.

Определение подвижных форм микроэлементов в почвах выполнен на атомно-абсорбционном спектрометре «МГА-915». За значения локального фона приняты данные содержания подвижных форм микроэлементов в почвах, не нарушенных территорий долины Туймаада, общая выборка составила 112 проб. Спектр анализируемых микроэлементов подобран на основе выводов предыдущих исследований [3–6].

Исследования основных физико-химических показателей почвенного покрова территории города Якутска, свидетельствуют о слабощелочной реакции почвенной среды, с локальными участками средне- и сильнощелочной рН в северной и южной частях города. Грунты и почвогрунты, как правило, засолены, тип засоления разнообразен и мозаичен по территории города, но преобладает сульфатно-



Динамика рН и содержания гумуса по годам исследований.

хлоридный тип (47% исследованных проб). Засоление является одним из средообразующих факторов, следовательно, играет ощутимую роль в процессе миграции микроэлементов. Содержание гумуса в грунтах характеризуется в целом как очень низкое (в 64% проб). Динамика содержания основных физико-химических показателей за годы исследований, приведены на рисунке.

За годы исследований, накоплен достаточно объемный материал характеризующий содержание подвижных форм микроэлементов в грунтах и почвогрунтах территории долины Туймаада (выборка составила $n = 399$). На основании интерпретации данных разных лет исследований проведен статистический анализ с обобщением всех имеющихся результатов (табл. 1). На основе точек, заложенных в природных не нарушенных ландшафтах ($n=112$), подсчитаны средние геометрические значения, которые отражают региональные фоновые характеристики содержания подвижных форм микроэлементов в почвах природных ненарушенных ландшафтов территории среднего течения р. Лена.

Расчет коэффициента концентрации (K_c) относительно регионального фона и норм ПДК для подвижных форм микроэлементов средних содержаний элементов, выявил, что превышения фона наблюдаются по таким элементам как свинец и цинк до 4 раз, по меди до 2 раз, относительно ПДК превышение наблюдается по меди, расчет K_c представлен в табл. 2. По значению коэффициентов встречаемости (H_i) в почво-грунтах территории г. Якутска абсолютно доминируют цинк и свинец. В целом при интегральной оценке всех геохимических показателей можно с определенной точностью утверждать, что основную экологическую опасность представляют тенденции накопления в грунтах г. Якутска свинца, цинка и меди.

За все годы исследования ряд накопления на территории г. Якутска соответствует следующей схеме: **Zn>Pb>Cu>Mn>Cr>Ni>Co**.

Относительно фоновых содержаний элементов, средние значения суммарного показателя загрязнения почвенного покрова находятся в пределах допустимых уровней загрязнения (табл. 3).

При оценке территории города по суммарному показателю загрязнения почвенного покрова (Z_c) можно сказать, что в 2017 г. около 69% исследованных точек соответствует допустимому уровню за-

Таблица 1. Содержание элементов в урбаногемах г. Якутска по годам исследований

| Год исследований | Средние значения, мг/кг | | | | | | | | |
|------------------|-------------------------|------|--------|------|------|------|-------|-------|------|
| | Pb | Ni | Mn | Cd | Co | Cr | Zn | Cu | As |
| 2009 (n = 32) | 5,61 | 0,84 | 55,49 | 0,02 | 0,60 | 1,07 | 9,78 | 5,43 | 0,10 |
| 2010 (n = 33) | 12,05 | 2,46 | 76,09 | 0,06 | 0,79 | 1,59 | 15,30 | 15,91 | 0,26 |
| 2011 (n = 59) | 8,62 | 2,35 | 100,94 | 0,05 | 1,83 | 2,35 | 19,55 | 3,28 | – |
| 2012 (n = 73) | 5,12 | 1,54 | 40,10 | 0,03 | 0,93 | 1,40 | 8,31 | 3,71 | 0,25 |
| 2013 (n = 62) | 9,35 | 1,26 | 70,24 | 0,05 | 0,75 | 1,14 | 11,20 | 2,87 | 0,18 |
| 2014 (n = 34) | 4,48 | 2,05 | 133,06 | 0,02 | 1,32 | 1,28 | 3,86 | 5,14 | 0,20 |
| 2015 (n = 41) | 3,31 | 1,60 | 50,91 | 0,03 | 0,96 | 1,80 | 10,60 | 2,85 | 0,28 |
| 2016 (n = 64) | 3,12 | 1,43 | 71,98 | 0,05 | 0,91 | 0,99 | 16,90 | 3,88 | 0,10 |
| 2017 (n = 19) | 2,69 | 3,28 | 82,66 | 0,02 | 1,06 | 0,68 | 18,34 | 2,58 | – |
| Фон (n = 112) | 3,36 | 2,51 | 122,26 | – | 1,95 | 2,11 | 5,58 | 9,39 | – |

Таблица 2. Коэффициент концентрации относительно фона и норм ПДК

| Элемент | $K_{c\text{фон}}/K_{c\text{ПДК}}$ | | | | | | | | |
|---------|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 2009 г. | 2010 г. | 2011 г. | 2012 г. | 2013 г. | 2014 г. | 2015 г. | 2016 г. | 2017 г. |
| Pb | 1,7/0,9 | 3,6/2,0 | 2,6/1,4 | 1,5/0,9 | 2,8/1,6 | 1,3/0,7 | 1,0/0,6 | 0,9/0,5 | 0,9/0,5 |
| Zn | 1,8/0,4 | 2,7/0,7 | 3,5/0,9 | 1,5/0,4 | 2,0/0,5 | 0,7/0,2 | 1,9/0,5 | 3,0/0,7 | 4,6/1,1 |
| Cu | 0,6/1,8 | 1,7/5,3 | 0,3/1,1 | 0,4/1,2 | 0,3/1,0 | 0,5/1,7 | 0,3/1,0 | 0,4/1,3 | 0,3/0,8 |

Таблица 3. Средние содержания суммарного показателя загрязнения почвенного покрова по годам исследований

| Показатель | Год наблюдения | | | | | | | | |
|----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | 2009 г. (n = 34) | 2010 г. (n = 28) | 2011 г. (n = 59) | 2012 г. (n = 69) | 2013 г. (n = 61) | 2014 г. (n = 34) | 2015 г. (n = 41) | 2016 г. (n = 64) | 2017 г. (n = 19) |
| Z _c | 11,4 | 10,5 | 8,6 | 4,9 | 9,5 | 11,7 | 5,3 | 5,4 | 11,1 |

грязнения, 26% находится в умеренно опасной зоне загрязнения и 5% относится к опасному уровню загрязнения. Отмечается приуроченность участков с высоким уровнем загрязнения к северо-восточной части города.

Литература

1. Алексеенко В.А. Химические элементы в городских почвах: монография / В.А. Алексеенко, А.В. Алексеенко. – М.: Логос, 2014. – 312с.
2. Шадрин Е.Г., Степанова Т.М. Оценка здоровья среды по показателям мутагенного фона почвогрунтов городских территорий на примере гг. Мирный и Якутск // Проблемы региональной экологии, №2, 2008. – С. 60-64.
3. Легостаева Я.Б., Сивцева Н.Е., Трофимова Л.Н. Экологическая оценка состояния почвенного покрова о содержанию подвижных форм микроэлементов (на примере долины Туймаада, Центральная Якутия) // Проблемы региональной экологии. – 2009. - №3. – С. 12-15.
4. Легостаева Я.Б., Сивцева Н.Е., Макаров В.С. Эколого-геохимическая оценка состояния территории г.Якутска и прогноз дальнейшего развития ситуации // Научное обеспечение решения ключевых проблем развития г.Якутска. – Якутск: ООО «Издательство Сфера», 2010. С. 185-190.
5. Легостаева Я.Б., Сивцева Н.Е. Результаты мониторинговых исследований почвенного покрова г. Якутска за 2008-2012 гг. // Мат-лы I Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Прикладная экология Севера: проблемы, исследования, перспективы». Москва, -2013. ИД «Академия Естествознания». с. 169-171.
6. Легостаева Я.Б., Сивцева Н.Е., Ксенофонтова М.И. Эколого-геохимическая специфика формирования урбоэкосистем / Прикладные экологические проблемы г. Якутска: сборник научных трудов. – Новосибирск: Наука, 2017. – С. 55-64.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ РАЗНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗОН г. НОВОКУЙБЫШЕВСКА (САМАРСКАЯ ОБЛАСТЬ)

А.И. Старцев, Н.В. Прохорова

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара;
a.i.startsev@ya.ru*

К началу XXI века экологическое состояние крупных промышленных городов России определяется как критическое, а в некоторых регионах оно приобрело характер экологического бедствия. Техногенная трансформация затрагивает все природные компоненты городских экосистем, но особенно опасным считается загрязнение почвенного покрова. Почвы выступают геохимическим барьером для многих поллютантов, что способствует их активной аккумуляции до потенциально опасных уровней. Высокий уровень техногенного загрязнения почв угнетает активность почвенной микробиоты, вызывает снижение их плодородия и способности к самоочищению.

В городах с нефтеперерабатывающей и нефтехимической специализацией промышленности в природные среды, в том числе и в почвы, поступают разнообразные загрязнители органической природы (углеводороды, бензол, ксилол, фенол, формальдегид, этилбензол и др.), но, кроме этого, происходит их значимое загрязнение тяжелыми металлами, среди которых никель, цинк, медь, свинец, кадмий, марганец и др. Все эти химические элементы в той или иной степени оказывают негативное влияние на процессы жизнедеятельности почвенных организмов, растений городской системы озеленения и частных владений, а также опосредованно через воздух, воду и пищевые продукты поступают в организмы человека и животных.

Город Новокуйбышевск расположен в Самарской области, на левом берегу реки Волги, в 20 км к юго-западу от областного центра. К настоящему времени численность его населения составляет около 106 тыс. человек. В городе Новокуйбышевске функционируют несколько крупных нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий, которые, являясь градообразующими, в тоже время определяют основные экологические проблемы города. Кроме того, в городе имеются предприятия энергетики, транспорта, химической, легкой и пищевой промышленности, которые вносят свой вклад в общие потоки полиметаллического загрязнения. Постоянный мониторинг за состоянием окружающей среды в городе Новокуйбышевске осуществляет Приволжское территориальное подразделение Росгидроме-

та, а также ведомственная Новокуйбышевская «Лаборатория мониторинга загрязнения окружающей среды (ЛМЗС)». На базе этой лаборатории в 2017 г. осуществлялись наши эколого-геохимические исследования.

Для оценки современного эколого-геохимического состояния почвенного покрова города Новокуйбышевска в летний период 2017 года были осуществлены полевые исследования и отбор почвенных образцов для лабораторного анализа на восьми пробных площадях: семь из них были заложены в пределах городской черты, а восьмая пробная площадь находилась в его зеленой зоне и использовалась для получения фоновых показателей. Пробные площади (пр. пл.) в городской черте были заложены в экологически контрастных условиях: крупный городской парк (пр.пл. 1 и 2, низина и возвышенный участок), небольшой сквер (пр. пл. 3), жилые микрорайоны (пр.пл. 4 и 5), крупная автомагистраль (пр. пл. 6), промзона нефтеперерабатывающих предприятий (пр. пл. 7).

Отбор почвенных образцов осуществляли из верхнего горизонта до глубины 10 см. Подготовка почвенных образцов к лабораторному анализу проводилась по общепринятым в почвоведении и геохимии методикам. Для количественного определения содержания тяжелых металлов в почве использовали методики, утвержденные для общегосударственной системы наблюдений за загрязнением природной среды (ОГСН) и вошедшие в «Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей среды» (1999). Измерения осуществлялись с использованием оборудования, прошедшего своевременную поверку и калибровку. Количественное содержание Ni, Zn, Cu, Pb, Cd, Mn в почвенных образцах выявляли методом инверсионной вольтамперометрии. Полученные результаты представлены в таблице.

Средние показатели содержания Ni, Zn, Cu и Pb в почвах всех изученных пробных площадей, включая фоновый участок, превышают региональные фоновые показатели, полученные ранее для нурбанизированных территорий Самарской области.

Содержание Ni в основном не превышает ПДК, близкий к данному нормативу показатель выявлен в почвах пр. пл. 6, расположенной вблизи автотранспортного кольца на проспекте Победы.

Среднее содержание Zn сходно с ПДК в почвах жилых микрорайонов на пр. пл. 3 и 4 и в 1,4–2 раза выше этого норматива на всех остальных пробных площадях.

Концентрация Cu или близка к ПДК (пр. пл. 1, 5, 7 и 8), или в 1,4–1,9 раз превышает ее с максимальными показателями на возвышенном участке в парке Дубки (пр. пл. 2), в одном из жилых микрорайонов (пр. пл. 4) и на проспекте Победы (пр. пл. 6).

Небольшое превышение ПДК Pb (в 1,2 раза) выявлено только в почвах промзоны (пр. пл. 7), что, очевидно, связано с длительным использованием тетраэтилсвинца в качестве антидетонирующей присадки в этилированном бензине, который до недавнего времени производили на предприятиях города Новокуйбышевска. В настоящее время в производстве бензина эта присадка не используется, а повышенный уровень содержания Pb в почвах промзоны связан с накоплением в прошлые годы и низкой миграционной способностью его соединений, что препятствует быстрой очистке почв.

Среднее содержание Cd и Mn не достигает уровня регионального фона и ПДК. Самые высокие концентрации Cd (0,7–0,9 мг/кг) выявлены в почвах пониженного участка в парке Дубки (пр. пл. 1), на проспекте Победы (пр. пл. 6) и в сквере Елочки (пр. пл. 3), примыкающем к напряженной автомагистрали на выезде из города Новокуйбышевска.

Среднее содержание Mn в почвенном покрове города существенно уступает региональному фоновому показателю, что особенно ярко проявилось для почвы участка в зеленой зоне города (пр. пл. 8 - фон), где его концентрация в 42 раза уступает региональному фону и не соответствует геохимической норме для местных почв.

Среднее содержание тяжелых металлов в почвенном покрове разных функциональных зон г. Новокуйбышевска, их ПДК (ОДК) и региональный фон, мг/кг воздушно-сухой почвы

| Пробные площади | Ni | Zn | Cu | Pb | Cd | Mn |
|-----------------------------|------|-------|------|------|-------|--------|
| Пр. пл. 1 | 48 | 212 | 68 | 15 | 0,9 | 424 |
| Пр. пл. 2 | 66 | 180 | 106 | 23 | 0,4 | 355 |
| Пр. пл. 3 | 39 | 96 | 80 | 18 | 0,7 | 442 |
| Пр. пл. 4 | 55 | 107 | 98 | 27 | 0,5 | 450 |
| Пр. пл. 5 | 70 | 141 | 63 | 16 | 0,5 | 463 |
| Пр. пл. 6 | 80 | 206 | 98 | 21 | 0,9 | 515 |
| Пр. пл. 7 | 43 | 140 | 50 | 40 | 0,4 | 431 |
| Пр. пл. 8 (фоновый участок) | 48 | 212 | 68 | 15 | 0,9 | 15,8 |
| Региональный фон | 29,2 | 71,6 | 28,0 | 11,9 | < 2,0 | 672,1 |
| ПДК/ОДК* | 85,0 | 100,0 | 55,0 | 30,0 | 2,0* | 1500,0 |

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что в настоящее время почвы города Новокуйбышевска характеризуются относительно слабым загрязнением тяжелыми металлами, источниками которых являются промзоны нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий, а также автотранспорт.

МОНИТОРИНГ КИСЛОТНЫХ ВЫПАДЕНИЙ НА СУХОПУТНОЙ ЧАСТИ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ: РЕТРОСПЕКТИВНЫЙ АНАЛИЗ

О.П. Трубицина

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск;

o.trubitsina@narfu.ru

Введение. В современном обществе специалисты многих стран мира уделяют особое внимание оценке вероятности проявления экологической опасности при отсутствии однозначного ответа о воздействии химического загрязнения современных производств на природные экосистемы. Данный интерес является крайне актуальным для такой территории с низкой информационной обеспеченностью и высокой степенью неопределенности, как Арктика. Здесь важно понимать возможность выявления вероятности появления обратимых или необратимых изменений в экосистемах в ответ на поступление химического вещества. Это позволит минимизировать геоэкологические риски (ГЭР), связанные с подкислением почв и природных вод (и с увеличением биогеохимической миграции большинства тяжелых металлов), в которых предприятие выступает как опосредованный элемент, определяющий структурную связь между ним и окружающей его природной средой [4].

К настоящему времени установлено, что доминантными загрязняющими веществами сухопутной части АЗРФ [7], а именно станций Архангельской области (АО), включая Ненецкий автономный округ (НАО), являются серные и азотные соединения и их доля на фоне уменьшения общих объемов выбросов растет [9]. В связи с этим мониторинг и изучение тенденций кислотности осадков региона является актуальной экологической задачей, особенно с учетом того факта, что многомерные эффекты могут проявляться спустя длительное время после прекращения выпадения кислотных осадков [6]. Например, возможны такие ситуации, когда изменения растительности при кислотном воздействии рельефно выражены, в то время как в почвах новых признаков еще не наблюдается из-за недостаточного времени для их формирования [1]. Так, результаты ретроспективного анализа могут быть крайне актуальны для принятия современных управленческих решений, обеспечивающих экологическую безопасность региона.

Объекты и методы исследований. Ретроспективный анализ проведен при помощи пакета прикладных программ статистической обработки данных «SPSS» с использованием методов параметрической статистики. На основе дедуктивного метода исследования архивных данных годовой и месячной отчетности ФГБУ «Северное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды», обобщены результаты измерений показателей химического состава атмосферных осадков следующих станций АО и НАО за 12 лет (1991–2002 гг.): Архангельск (64°30' – 40°43'), Северодвинск (64°33' – 39°45'), Мудьюг (64°51' – 40°16'), Онега (64°54' – 38°06'), Нарьян-Мар (67°37' – 53°01'). Обработано 14974 данных. Сгруппированы и проанализированы показатели химического состава осадков: 1) концентрации ионов, входящих в таблицу заданного образца по форме ТХО-1 согласно РД 52.19.704–2013: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ; 2) суммы ионов, мг/л; 3) pH; 4) суммы осадков за месяц, мм. Рассчитаны и проанализированы: суммы анионов, катионов, отношение сумм анионов к суммам катионов, доли SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- от суммы анионов.

Значения pH осредняли путем перевода их в концентрации ионов водорода $C(\text{H}^+)$ с последующим перерасчетом средневзвешенных значений $\bar{C}(\text{H}^+)$:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \cdot q_i}{\sum_{i=1}^n q_i} \quad (1)$$

где \bar{C} – средневзвешенная концентрация (H^+) в осадках, мг/л; C_i – концентрация H^+ в пробе, мг/л; q_i – количество осадков (за месяц), мм; n – число проб осадков (месяцев). Затем $\bar{C}(\text{H}^+)$ переводились в pH – $\lg[\text{H}^+]$. Нейтрализация закисленных осадков рассчитана по методике, изложенной в [3]. Она характеризуется коэффициентом δ , равным доле действующих сильных кислот, а величина $(1 - \delta)$ – доле нейтрализованных сильных кислот в выпадениях:

$$\delta = 1 - \sum z_j [c_j^{z_j+}] / \sum z_i [c_i^{z_i-}] \quad \text{при } 0 < \Sigma^+ / \Sigma^- < 1; \delta = 0 \quad \text{при } \Sigma^+ / \Sigma^- \geq 1, \quad (2)$$

где $[C_{j,i}]$ – молярные концентрации главных анионов и катионов; $Z_{j,i}$ – их валентности.

Таблица 1. Биномиальное сравнение групп рН осадков исследуемых станций

| № группы | рН | Число наблюдений | Доля |
|--------------|-----------|------------------|------|
| 1 | 4,00–5,60 | 188 | 0,29 |
| 2 | 5,61–7,00 | 448 | 0,71 |
| <i>Итого</i> | – | 636 | 1,00 |
| 1 | 4,00–5,60 | 188 | 0,72 |
| 3 | 7,01–8,50 | 74 | 0,28 |
| <i>Итого</i> | – | 262 | 1,00 |
| 2 | 5,61–7,00 | 448 | 0,86 |
| 3 | 7,01–8,50 | 74 | 0,14 |
| <i>Итого</i> | – | 522 | 1,00 |

Примечание. Точная асимптотика значений (2-сторонняя) для всех вариантов 0,000.

Таблица 2. Частота встречаемости рН осадков отдельных станций

| Станция | Группы по рН | | | <i>Итого</i> |
|--------------|--------------|-----------|-----------|--------------|
| | 4,00–5,60 | 5,61–7,00 | 7,01–8,50 | |
| Архангельск | 65 (46) | 69 (48) | 8 (6) | 142 |
| Северодвинск | 35 (25) | 99 (70) | 7 (5) | 141 |
| Мудьюг | 37 (26) | 95 (66) | 12 (8) | 144 |
| Онега | 30 (21) | 65 (47) | 44 (32) | 139 |
| Нарьян-Мар | 21 (15) | 120 (83) | 3 (2) | 144 |
| Всего | 188 | 448 | 74 | 710 |

Примечание. В таблице приведены абсолютные значения, в скобках – процентные значения.

При рН 4,5–5,0 соотношение (2) выполняется с точностью до 15%. Длительные наблюдения за составом атмосферных осадков показали, что достаточно учитывать лишь главные анионы и катионы: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ .

Обсуждение результатов. *Тенденции кислотности осадков.* Следует отметить большую изменчивость и временную неоднородность кислотно-щелочных характеристик атмосферных осадков, регистрируемых на одной и той же станции в разные годы. Среди исследуемых станций не наблюдается таких, на которых бы постоянно регистрировались одинаковые кислотные, нейтральные или щелочные характеристики в период наблюдений. В связи с этим были выявлены тенденции кислотности осадков в целом по исследуемым станциям с помощью частот проявления значений рН. Для этого были определены три группы кислотно-щелочных характеристик осадков: 1) рН 4,00–5,60 (тенденция закисления); 2) рН 5,61–7,00 (фоновый уровень, слабокислые или нейтральные свойства); 3) рН 7,01–8,50 (нейтральные и слабощелочные свойства). Все данные были преобразованы путем перекодирования их в другие переменные согласно группам по рН: «1», «2» и «3» соответственно. Для статистического доказательства вывода использован критерий хи-квадрат Пирсона (χ^2).

При сравнении частоты встречаемости рН по трем группам выявлены статистически значимые различия. Статистика критерия хи-квадрат составляет 310,5 при минимальной ожидаемой частоте 236,7, степень свободы – 2, асимптотическое значение критерия $p < 0,05$. При попарном биномиальном сравнении групп (табл. 1) также определены статистически значимые различия.

При выявлении частотного распределения значений рН осадков всех станций по трем группам установлено, что около 1/3 осадков отражают тенденцию закисления, больше 1/2 демонстрируют фоновый уровень и лишь 10% проявляют нейтральные и слабощелочные свойства. Расчет частоты встречаемости рН отдельных станций по группам (табл. 2) выявил, что тенденция закисления атмосферных осадков в наибольшей степени характерна для Архангельска. Фоновый уровень чаще встречается в Нарьян-Маре, Северодвинске, на о-ве Мудьюг; нейтральные и слабощелочные осадки – в Онеге.

Вклад долей SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- в сумму анионов осадков. Исследуемые станции относятся к приморским ландшафтным областям: Северодвинск расположен на побережье Белого моря, Архангельск и о-в Мудьюг – в Двинской губе Белого моря, Онега – в Онежской губе Белого моря, Нарьян-Мар – на побережье Баренцева моря. Здесь наиболее характерными природными индикаторами являются хлориды и рН осадков (влияние морских аэрозолей), экономическими индикаторами – сульфаты и хлориды (рН пригоден как индикатор в отдельных случаях). Определение вклада кислотообразующих ионов в сумму анионов осадков выполнено с помощью расчета их долей (%) и затем определения мер центральной тенденции, характеризующих выборку данных по уровню выраженности рассчитанных долей ионов. Число валидных значений каждой станции составляет 144.

В результате выявлено, что ионы SO_4^{2-} доминируют в анионах осадков всех станций. В Архангельске медиана их доли за 12 лет составляет 53%, на о-ве Мудьюг – 41%. В Северодвинске почти 2/3 анионов осадков обусловлено ионами SO_4^{2-} и Cl^- . Незначительный вклад в анионы осадков вносит NO_3^- практически на всех станциях, наименьшая медиана его частоты встречаемости (8%) отмечается на о-ве Мудьюг и в Онеге. Наименьшие медианы долей SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- (вместе составляют 38%) характерны для Онеги. Однако на фоне преобладания фонового уровня (47%) и щелочного (32%) 21% онежских осадков являются закисленными. Это объясняется тем, что здесь выпадает гидрокарбонатный тип осадков в связи с переносом терригенного материала с территории Мурманской области [8].

Нейтрализация кислотных осадков. Для выявления степени нейтрализации осадков на всех исследуемых станциях данные были ранжированы на две группы, соответствующие условиям: 1) $\Sigma^+/\Sigma^- < 1$ (нет нейтрализации); 2) $\Sigma^+/\Sigma^- > 1$ (есть нейтрализация). Биномиально определены статистически значимые различия между числом значений Σ^+/Σ^- , соответствующим первой и второй группам ($p < 0,05$). Установлено, что в подавляющем большинстве случаев (88 %) нейтрализации осадков не происходит, что указывает на недостаток в составе выпадающих осадков кислотных нейтрализаторов.

В 12% случаев происходит нейтрализация осадков. Анализ этого процесса по станциям выявил полярность его проявления в заданных условиях исследования. С одной стороны, в Архангельске не было зафиксировано ни одного случая нейтрализации, а с другой – в Онеге частотность данного явления составляет 45%. В Северодвинске, Нарьян-Маре и на о-ве Мудьюг частота встречаемости соответствует 5, 3 и 8%.

Для определения частоты встречаемости нейтрализации в разные периоды года данные ранжированы на две группы: теплый период (4-й–10-й месяцы) и холодный период (1-й–3-й, 11-й, 12-й месяцы). С помощью критерия хи-квадрат установлены статистически значимые различия между данными группами ($p < 0,05$). В итоге, выявлено, что в основном осадки (более чем в 50% случаев) нейтрализуются в теплый период времени. Однако следует учитывать, что при весеннем таянии снегов не оттаившая северная земля не впитывает влагу и поэтому не может выполнять функцию буфера кислых вод. Кислые талые воды свободно скатываются в ручьи и реки, что может привести к массовой гибели водной биоты. Многие виды рыб проявляют достаточно высокую устойчивость к низким значениям pH, но погибают при быстрых изменениях кислотности [2]. Это крайне важно принимать во внимание при мониторинге окружающей природной среды в АЗРФ.

Заключение. С помощью анализа данных мониторинга атмосферных осадков выявлена временная 12-летняя неоднородность их кислотно-щелочных характеристик на станциях сухопутной части АЗРФ. Установлено, что около 1/3 проанализированных выпадений отражают тенденцию закисления, в наибольшей степени в Архангельске. При этом важно учесть тот факт, что кислотность осадков в момент их выпадения часто выше кислотности, измеренной после некоторого хранения [5]. Более 1/2 атмосферных выпадений демонстрируют фоновый уровень (чаще всего в Нарьян-Маре, Северодвинске, на о-ве Мудьюг). Только 10% осадков проявляют нейтральные и слабощелочные свойства (чаще всего в г. Онеге).

Преобладающими ионами в анионах осадков исследуемых станций рассматриваемого периода являются сульфатные. Отличительной особенностью всех станций с преобладанием сульфатов следует считать сосредоточение на них наиболее кислых осадков проб, что косвенно указывает на известную роль соединений серы в формировании их кислотности [5]. Так, в Архангельске более чем в 1/2 случаев кислотность осадков определяется SO_4^{2-} . Вклад данного иона в общую сумму анионов является доминантным на всех станциях. В Северодвинске почти 2/3 анионов осадков обусловлено ионами SO_4^{2-} и Cl^- . Незначительный вклад в анионы осадков вносят ионы NO_3^- , наименьшая медиана их частоты встречаемости (8%) отмечается на о-ве Мудьюг и в Онеге.

В подавляющем большинстве случаев (88 %) нейтрализации осадков не происходит. В остальных 12% случаев осадки нейтрализуются по-разному. Так, в Архангельске за 12-летний период исследования не было зафиксировано ни одного случая нейтрализации, в то время как частотность данного явления в Онеге составляет 45%. Выявлено, что в основном осадки нейтрализуются в теплый период времени.

Выявленные закономерности кислотности осадков сухопутной части АЗРФ за рассматриваемый период могут быть использованы для оценки степени токсичности кислотообразующих и эвтрофицирующих загрязнителей в различных средах (атмосфера, почва, вода, растения и грибы), определения порогового эффекта на стадии оценки воздействия в процессе анализа ГЭР, тем самым сократить число источников неопределенности, повысить достоверность информации при оценке ГЭР, а, следовательно, повлиять на принятие эффективного управленческого решения для осуществления экологически безопасной хозяйственной деятельности в АЗРФ.

Литература

1. Башкин В.Н. Экологические риски: расчет, управление, страхование. М.: Высш. шк., 2007. 360 с.
2. Бримблкумб П. Состав и химия атмосферы / пер. с англ. А.Г. Рябошапка. М., 1988. 351 с.

3. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг нагрузок кислотных выпадений // Метеорология и гидрология. № 9. 1992. С. 46 – 50.
4. Виноградова А.А. Антропогенный аэрозоль над морями Северного Ледовитого океана: автореф. дис. ... д-ра геогр. наук. М., 2004. 40 с.
5. Ежемесячные данные по химическому составу атмосферных осадков за 1981–1985 гг. / Гл. геофиз. обсерватория им. А.И. Воейкова. Л., 1989. 196 с.
6. Израэль Ю.А. Кислотные дожди. М., 1983. 206 с.
7. О сухопутных территориях Арктической зоны Российской Федерации: указ Президента РФ от 2 мая 2014 г. № 296 // Собр. законодательства РФ. 2014. № 18 (ч. I), ст. 2136.
8. Обзор загрязнения окружающей среды на территории деятельности ФГБУ «Северное УГМС» за 2014 год. Архангельск, 2015. 222 с.
9. Trubitsina O. Ecological Monitoring of Acid Deposition in the Arctic Region // The Open Ecology Journal. 2015. Vol. 8. P. 21–31.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ В ОКРЕСТНОСТЯХ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАМЯТНИКОВ В ДРЕВНОСТИ И СРЕДНЕВЕКОВЬЕ¹

Чернышева Е.В., Борисов А.В., Каширская Н.Н., Плеханова Л.Н., Потапова А.В., Удальцов С.Н.
ИФХиБПП РАН, Пущино; a.v.borisovv@gmail.com

Проведено исследование почв вблизи поселения аланской культуры Подкумское-3 в Кисловодской котловине. В истории развития почв, прилегающих к этому объекту, был лишь один этап антропогенного воздействия, и этот этап пришелся на аланскую эпоху (V–VIII вв. н.э.). Ни до, ни после этого, вплоть до настоящего времени, на территории исследуемого ключевого участка не осуществлялась интенсивная хозяйственная деятельность, способная вызвать заметные изменения почвенных свойств. После прекращения функционирования поселения территория использовалась в качестве нерегулярных сенокосов и выпасов. В окрестностях этих поселений была установлена выраженная хозяйственная зона, которая маркируется большим количеством керамики в почвах. Керамика, предположительно, попадающая в почвы вместе с навозом и бытовым мусором с поселений, может служить индикатором внесения органических удобрений. Таким образом почвы в окрестностях поселения представляют собой залежь возрастом около 1500 лет.

Для исследования химических и микробиологических свойств почв древних полей была заложена серия почвенных разрезов на разном удалении от поселения: в зоне заведомого внесения удобрений, в зоне предполагаемого земледелия без внесения удобрений и на целинных участках. В разрезах проведено морфолого-генетическое описание почвенных профилей, отобраны почвенные образцы на химические и микробиологические анализы.

В образцах почв проведено определение стандартных химических показателей (рН, грансостав, содержание органического углерода, карбонатов, фосфатов). Химико-аналитические исследования были выполнены в ЦКП ИФХиБПП РАН. Для изучения биологической активности почв проводили определение микробной биомассы, дающей респираторный отклик на внесение глюкозы (активная микробная биомасса (АМБ)) по скорости субстрат-индуцированного дыхания (Anderson, Domsch, 1978), определение уреазной активности колориметрическим методом (Kandeler, Gerber, 1988); определение целлюлазной активности аппликационным методом (Методы почвенной микробиологии..., 1991); определение численности сапротрофных и термофильных бактерий чашечным методом (Методы почвенной микробиологии..., 1991).

Результаты исследования позволили установить, что антропогенная нагрузка, связанная с сельскохозяйственным освоением с применением органических удобрений, привела к существенному изменению биологической активности почв, и за 1500 лет не произошло ее полного возврата к исходному состоянию. В наибольшей степени антропогенная нагрузка повлияла на показатели уреазной активности почв, биомассы микроорганизмов, дающих респираторный отклик на внесение глюкозы (АМБ), численность сапротрофных и термофильных бактерий.

Так, на ключевом участке Подкумское-3 максимальная уреазная активность была выявлена в зоне предполагаемого внесения удобрений; далее, по мере удаления от поселения, отмечено ее уменьшение более чем в два раза. Минимальная активность фермента была выявлена в целинных почвах.

Активная микробная биомасса также была существенно выше в зоне наиболее интенсивного сельскохозяйственного освоения в аланское время, и максимальных значений она достигала в почвах, удаленных на 250 и 600 м от поселения, здесь ее значения составили 1444 и 1370 мкг С/г почвы соответственно. В ближайших к поселению почвах отмечено некоторое уменьшение значений АМБ, что, возможно, обусловлено особенно мощным антропогенным прессингом и эрозионными процессами в древности. На удалении 1200 м от поселения, на периферии зоны потенциального сельскохозяйственного воздействия, произошло сокращение активной микробной биомассы более чем в два раза. Минимальные значения АМБ отмечены в фоновых почвах на удалении свыше 2000 м от поселения, здесь они не превышали 80 мкг С/г почвы.

Отношение активной микробной биомассы к суммарной в пределах полукилометровой зоны вокруг поселения увеличивалось в верхнем горизонте от 28 до 57%. В почвах, не подверженных антропогенному влиянию, этот показатель не превышал 15%.

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-29-04257 ОФИ-М «Археологическая микробиология: теория и практика выявления исходного присутствия органических материалов в археологических исследованиях»).

Численность сапротрофных бактерий также была максимальной в зоне наиболее интенсивного сельскохозяйственного освоения. В целом, характер ее изменения в почвах по трансекте был аналогичен таковому для активной микробной биомассы. Численность этой группы микроорганизмов в древних пахотных почвах, куда длительное время вносились органические удобрения, возросла в 20–40 раз относительно целинных почв.

Весьма характерно уменьшение численности термофильных бактерий в почвах по мере удаления от поселения. Так, в почве, ближайшей к поселению, численность термофилов составляла 147 тыс. кл./г в то время как в фоновой почве этот показатель не превышал 0,01 тыс. кл./г. Существенное возрастание численности термофилов может наблюдаться только при длительном и систематическом внесении навоза, компостов и других, нагревающихся при созревании, органических удобрений (Мишустин и др., 1979). Исходя из этого, мы можем заключить, что за период 1500 лет не произошло самоочищение почв, и в них сохранились жизнеспособные формы термофильных микроорганизмов. Высокая их численность указывает на длительность и масштабы применения навоза в земледельческой практике в аланское время.

Проведенный корреляционный анализ показал, что на параметры биологической активности в большей степени влияли содержание органического углерода и содержание подвижных минеральных форм азота в почвах. Среди биологических показателей наиболее тесная взаимосвязь отмечалась между активной микробной биомассой, численностью сапротрофных бактерий и уреазной активностью.

Таким образом, в почвах древних полей длительное внесение навоза привело к увеличению в них активной микробной биомассы, численности сапротрофных и термофильных бактерий, а также уреазной активности. За полторы тысячи лет после снятия антропогенного стресса в почвах сельскохозяйственного использования не произошло полного восстановления характеристик микробного сообщества до исходного состояния. Это может говорить о том, что следы микробиологического загрязнения почв, связанные с сельскохозяйственным освоением территории в эпоху средневековья, сохраняются до настоящего времени.

Литература

- Методы почвенной микробиологии и биохимии. / Под. ред. Д. Г. Звягинцева. М.: Изд-во МГУ, 1991. 304 с.
 Мишустин Е.Н., Перцовская М.И., Горбов В.А. Санитарная микробиология почвы. М.: Наука, 1979, 304 с.
 Anderson, J.P., Domsch K.H. A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils // Soil Biol. Biochem. 1978. V. 10. P. 215–221.
 Kandeler, E. Gerber H. Short-term assay of urease activity using colorimetric determination of ammonium // Biol Fertil Soils. – 1988. – V. 6. – P. 68–72.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ ЛЕСОТУНДРОВЫХ ЛАНДШАФТОВ НАДЫМ-ПУРОВСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ

Г.А. Шамилишвили, Е.В. Абакумов

Биологический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург; george199207@mail.ru

Активное освоение природной среды Северо-западной Сибири, связанное с развитием нефте- и газодобывающей и транспортной промышленности и ростом населения, неизбежно приводит к деградации почвенного покрова. Нарушение естественного сложения почв в свою очередь приводит к частичной и порой катастрофической деградации многолетнемерзлых пород и уничтожению уязвимых экосистем. Низкая естественная биологическая активность тундровых почв в сочетании с суровыми климатическими условиями, в случае их химической и механической деградации, приводят к невозможности выполнения важнейших экологических функций, как естественного барьера на пути миграции опасных химических веществ, их резервуара и нейтрализатора. Поэтому крайне важной задачей является осуществление контроля за экологическим состоянием почвенного покрова потенциально уязвимых территорий арктического севера.

Территория Надым-Пуровского междуречья занята малоустойчивыми экосистемами заозеренных и заторфованных водоразделов, основу которых составляют болотно-озерцовые и озерно-болотные комплексы. Ландшафтный облик наиболее увлажненных участков рассматриваемой территории характеризуется чередованием крупнобугристых мерзлых торфяников (с кустарничково-мохово-лишайниковой растительностью по буграм и осоково-пушицево-моховой по понижениям) и кочковатых мерзлых кустарничково-лишайниково-моховых болот в сочетании с бугристыми торфяниками и грядово-мочажинными болотами. Для дренированных участков характерны разреженные низкорослые темнохвойные леса с участием березы и лиственницы.

Исследуемый район характеризуется суровыми климатическими условиями: большой продолжительностью зимнего периода, широкой амплитудой температур, обилием осадков и низким уровнем поступления солнечной радиации.

Преобладающим типом почвообразующих пород являются супесчаные озерно-аллювиальные отложения, а также современный палюстрий мерзлых бугристых торфяников. Мощность сезонно талого слоя варьирует от 0,6 до 1,5 м. Благодаря присутствию многолетней мерзлоты в почвах с близким ее залеганием к поверхности формируется застойный водный режим. Он ограничивает сток избытков гравитационных форм влаги за пределы почвенного профиля. В связи с застойным увлажнением развивается процесс контактного надмерзлотного оглеения.

Почвенный покров в пределах изученной территории представляет собой сложное сочетание различных типов почв, формирующихся под влиянием сурового климата, преимущественно плоского рельефа с небольшими колебаниями относительных высот, осложненного различными мерзлотными явлениями, и собственно влиянием многолетнемерзлых пород. К преобладающим типам почв гидроморфных участков, формирующихся на органогенных отложениях современного палюстрия, подстилаемых глинисто-суглинистыми мерзлыми отложениями, относятся торфяные олиготрофные и мезотрофные почвы бугристых торфяников, а также мерзлотные торфяно-глеевые почвы кочковатых мерзлых болот, в то время как на водораздельных автоморфных участках с почвообразующими породами легкого состава распространены торфянистые подзолы различных подтипов.

В исследовании использовался профильный метод. Содержание тяжелых металлов определялось в пробах, отобранных из каждого горизонта по методу конверта. Полученные данные по содержанию 5 химических элементов 1 и 2 класса опасности для ОПС сопоставлялись с действующими гигиеническими нормативами, а также использовались для расчета суммарного показателя загрязнения почв Z_c и геоаккумуляционного индекса I_{geo} . При анализе результатов исследования делался акцент на выявление закономерностей профильного распределения химических элементов. Согласно рабочей гипотезе повышенные концентрации химических элементов в срединных горизонтах почв связаны с явлениями криотурбации. Статистическая значимость различий в уровнях содержания химических элементов в срединных и поверхностных горизонтах проверялась с помощью однофакторного дисперсионного анализа. В качестве контроля были выбраны педоны фоновых участков (удаление от города 20 км, удаление от трассы на 1 км в сторону против преобладающего направления ветра) соответствующие органогенному и постлигитогенному стволам почвообразования.

Полученные значения суммарного индекса загрязнения почв химическими элементами в образцах почв контрольных разрезов № 6 и 14 ниже фонового регионального уровня ЯНАО. Расчет индекса

Таблица 1. Разрез № 6 (Контрольный участок)

| Горизонт, глубина, см | Валовое содержание химических элементов в исследуемой почве, мг/кг | | | | | |
|-------------------------------------|--|------|-------|-------|------|---------|
| | Cd | Pb | Cu | Zn | As | * Z_c |
| O, 0–5 | 0,100 | 2,57 | 7,00 | 27,37 | 0,12 | – |
| TO ₁ , 5–25(30) | 0,085 | 2,39 | 5,81 | 25,87 | 0,20 | – |
| TO _{2h} , 25(30)–35(40) | 0,095 | 2,94 | 6,08 | 20,70 | 0,18 | – |
| BC _{g, tr} , 35(40)–45 | 0,05 | 1,44 | 12,49 | 17,46 | 0,06 | – |
| TO _{3, tr} , 45–50 | 0,05 | 0,68 | 7,60 | 17,75 | 0,16 | – |
| ММП, 50↓ | 0,06 | – | – | – | – | – |

Примечания. Почва – торфяная олиготрофная перегнойно-торфяная; координаты разреза – N: 65° 32' 39.9'', E: 072° 28' 56.4'', высота н.у.м. – 56 м; расположение разреза – в центральной части гидролаколита, г. Надым. * – Суммарный коэффициент загрязнения почв химическими элементами не рассчитывался (значения концентраций химических элементов ниже фонового уровня).

Таблица 2. Разрез №14 (Контрольный участок)

| Горизонт, см | Валовое содержание химических элементов в исследуемой почве, мг/кг | | | | | |
|------------------|--|-------|------|-------|------|---------|
| | Cd | Pb | Cu | Zn | As | * Z_c |
| O, 0–3 | 0,33 | 10,35 | 7,42 | 38,11 | 0,06 | – |
| E, 3–6 | 0,08 | 4,02 | 5,67 | 30,42 | 0,05 | – |
| BF, 6–20(23) | 0,25 | 12,40 | 5,73 | 45,61 | 0,07 | – |
| BC, 20(23)-35 | 0,05 | 2,57 | 7,00 | 57,37 | 0,02 | – |
| C, 35–60 | 0,03 | – | – | – | – | – |

Примечания. Почва – подзол иллювиально-железистый типичный; координаты разреза – N: 65° 48' 49.0'', E: 072° 22' 16.2'', высота н.у.м. – 46 м; расположение разреза – в лесополосе, в 40 м от дороги. * – Суммарный коэффициент загрязнения почв химическими элементами не рассчитывался (значения концентраций химических элементов ниже фонового уровня).

Таблица 3. Разрез № 7

| Горизонт, см | Валовое содержание химических элементов в исследуемой почве, мг/кг | | | | | |
|----------------------------|--|------|-------|-------|------|----------------|
| | Cd | Pb | Cu | Zn | As | Z _c |
| ТО ₁ , 0–10 | 0,71 | 8,88 | 12,28 | 59,44 | 0,22 | 4,51 |
| ТО ₂ , 10–20 | 0,42 | 9,32 | 11,94 | 71,22 | 0,20 | 4,14 |
| ТО ₃ , 20–50 | 0,6 | 5,89 | 13,00 | 56,42 | 0,05 | 2,14 |

Примечания. Почва – торфяная олиготрофная; координаты разреза –N: 65° 32' 42.5'', E: 072° 28' 55.3''; расположение разреза – плоско-бугристое болото, 25 м от дороги, 7 км Надым - Новый Уренгой.

Таблица 4. Разрез №11

| Горизонт, см | Валовое содержание химических элементов в исследуемой почве, мг/кг | | | | | |
|---------------------------------|--|-------|-------|-------|------|----------------|
| | Cd | Pb | Cu | Zn | As | Z _c |
| ОТ, 0–10 | 0,6100 | 9,40 | 15,73 | 45,61 | 0,13 | 3,24 |
| ТО ₁ , 10–15 | 0,3100 | 12,57 | 17,00 | 57,37 | 0,12 | 3,51 |
| ТО _{2h} , 15–20(28) | 0,36 | 14,39 | 13,81 | 45,87 | 0,20 | 3,95 |
| G ₁ , 20(28)–40 | 0,12 | 3,94 | 16,08 | 50,70 | 0,18 | 1,84 |
| G _{2ох} , 40–55 | 0,01 | – | – | – | – | – |
| G ₃ , 55–80 | 0,01 | – | – | – | – | – |

Примечания. Почва – торфяно-глеезем перегнойно-торфянный; координаты разреза – N: 65° 22' 26.7'', E: 072° 47' 48.7'', высота н.у.м. – 23 м; расположение разреза – лесотундра, 30 км трассы Надым – Новый Уренгой, 25 м от дороги.

Таблица 5. Разрез №17

| Горизонт, см | Валовое содержание химических элементов в исследуемой почве, мг/кг | | | | | |
|--------------------------------|--|------|-------|-------|------|----------------|
| | Cd | Pb | Cu | Zn | As | Z _c |
| О, 0–3 | 0,20 | 0,95 | 22,73 | 33,93 | 0,01 | - |
| Е, 3–10(20) | 0,20 | 1,81 | 28,57 | 36,43 | 0,02 | 0,62 |
| BF ₁ , 10(20)–25 | 0,24 | 4,47 | 29,56 | 35,73 | 0,02 | 1,2 |
| BF ₂ , 25–40 | 0,11 | 4,53 | 29,97 | 38,36 | 0,01 | 0,94 |
| BF ₃ , 40–50 | 0,04 | – | – | – | – | – |
| BC, 50–65 | 0,05 | – | – | – | – | – |
| С, 65–100 | 0,05 | – | – | – | – | – |

Примечания. Почва – подзол иллювиально-железистый языковатый постпирогенный; координаты разреза – N: 65° 51' 51.2'', E: 074° 50' 17.0'', высота н.у.м. – 70 м; расположение разреза – пожарище (после верхового/низового пожара), в 150 м от дороги.

суммарного загрязнения почв не производился. Значения геоаккумуляционного индекса ниже нуля, что соответствует категории практически незагрязненных почв.

Анализ содержания химических элементов в почвах, подверженных воздействию транспортной активности и иных факторов, приводящих к накоплению и перераспределению элементов в почвенном профиле, показал, что в целом содержание химических элементов удовлетворяет гигиеническим нормативам, однако, все же выше среднефоновых значений. Значения геоаккумуляционных индексов по свинцу, цинку и мышьяку ($1 < I_{geo} < 2$), полученные в преобладающем числе проб, свидетельствуют о накоплении данных элементов и позволяют отнести данные почвы к категории умеренно загрязненных. Величина суммарного показателя загрязнения для тех же почв, однако же, показывает отсутствие загрязнения и относит почвы к категории практически незагрязненных ($Z_c < 8$).

НАРУШЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕСНЫХ ПОЧВ ПРИ ХРОНИЧЕСКОМ АЭРОТЕХНОГЕННОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ**О.В. Шергина, Т.А. Михайлова, О.В. Калугина**
СИФИБР СО РАН, Иркутск; sherolga80@mail.ru

Сложная экологическая ситуация на загрязненных территориях Байкальского региона приводит к необходимости решения вопросов, касающихся сохранения почв в условиях техногенеза. В настоящее время в регионе еще сохраняются большие площади естественных лесных почв на техногенно загрязняемых территориях. Однако имеет место постепенная деградация почвенного покрова, о чем свидетельствуют структурно-функциональные его изменения (Михайлова и др., 2015). Нами проведены комплексные исследования изменения параметров почв в сосновых лесах Байкальского региона на территориях хронического аэротехногенного загрязнения выбросами Иркутского, Шелеховского, Ангарского и Усольского промышленных центров. Поскольку промцентры размещены на небольшом расстоянии друг от друга, сформировалась единая территориально-промышленная зона с высоким уровнем техногенного загрязнения, в том числе на прилегающих территориях (Государственный..., 2017). В сосновых лесах было заложено 12 пробных площадей (ПП) на естественных почвах для изучения их параметров – морфологических (структура, текстура, плотность, аэрация, порозность, наличие техногенных включений) и химических (актуальная кислотность, состав ППК, содержание подвижных форм серы и тяжелых металлов). Закладка ПП проводилась согласно международной методике ICP Forests (Manual..., 2010) с учетом месторасположения источников загрязнения, лесорастительных и эдафических условий (Мотузова, 2009). Все почвы распространены в границах одного почвенного округа Иркутско-Черемховской равнины (Кузьмин, 2002). Фоновые ПП закладывались на значительном расстоянии (80 км и более) от промцентров и не попадали под основной перенос аэропромвыбросов. Для отбора аналитических образцов на ПП закладывали разрезы до глубины подстилающей породы. Исследования почв проводилось с использованием сертифицированных методик и аналитического оборудования центра коллективного пользования «Биоаналитика» (СИФИБР СО РАН).

Показано, что почвенный профиль серых лесных почв на обследованных ПП представлен совокупностью горизонтов: А0–А1–А2–ВА2–В(В1В2)–ВС–С, в нем выделяются зоны органической (лесная подстилка), гумусовой аккумуляции и элювиально-иллювиальной миграции веществ. Изучение морфологии лесных почв в условиях хронического аэротехногенного загрязнения выявило нарушение деструкции органического вещества, разрушение строения почвенных агрегатов, увеличение илистой фракции при уплотнении, снижение естественной влажности и аэрации, изменение миграции гумусовых веществ, развитие оглеения и солонцевания почв, увеличение содержания техногенных частиц в составе горизонтов. Так, при техногенном загрязнении лесных почв вблизи всех исследуемых промцентров установлено, что гумусовые горизонты значительно трансформированы, в них практически полностью отсутствует зернистая структура, которая присуща естественным фоновым почвам. Для этих горизонтов характерен пылеватый, пылевато-комковатый агрегатный состав и при оптическом анализе диагностируются различные частицы техногенного происхождения, количество которых может составлять от 10 до 25% от общей массы горизонта.

Минеральные иллювиальные горизонты имеют в основном плитчато-комковатую и комковатую структуру. При этом в горизонтах присутствует белесая присыпка, для них характерно неоднородное окрашивание, присутствие сизых и серовато-бурых пятен и линз. Текстурные минеральные горизонты имеют более светлые оттенки в сравнении с фоновыми аналогами. По структуре они плитчатого строения и характеризуются повышенной водоудерживающей способностью, что приводит к активному развитию процесса оглеения. Почвообразующие горизонты имеют средне- и крупно-комковатую структуру. По цвету горизонты неоднородны, в виде потеков и пятен часто встречаются гумусовые вещества и различные образования рыжеватых и белесоватых оттенков, что свидетельствует об интенсивной геохимической миграции минеральных соединений с фильтрационными водами вниз по почвенному профилю. При морфологическом анализе было также установлено, что вблизи Усольского, Ангарского и Иркутского промцентров мощность лесной подстилки не превышает 1–3 см, гумусового слоя – 15 см, при фоновых значениях – 5–10 см и 25–35 см, соответственно. Обеспеченность почв гумусом снижена более чем в 3,5 раза, азотом – более чем в 5,5 раз, в то же время зарегистрировано превышение соотношения C/N в 2,5 раза в сравнении с фоновыми значениями, что свидетельствует о функциональных нарушениях почв. В почвах, загрязняемых Иркутским и Усольским промцентрами, выявлено повышение интенсивности эмиссии CO₂ до 8,5 г/см²/сут (в фоновых почвах менее 5,5 г/см²/сут) и снижение гумуса до 1,5–2,5% в верхних горизонтах. Между этими параметрами выявляется обратная корреляция ($r = -0,84$), на основании чего можно говорить о значительных потерях углерода из загрязняемых почв. Кроме того, усиление эмиссии CO₂ и снижение общего содержания азота в гумусе указывают на слабую деструкцию растительных остатков и снижение образования гумусовых веществ, следствием чего является замедление процесса минерализации питательных веществ в почве.

При изучении химических свойств почв, было установлено, что в загрязненных серых лесных почвах в большинстве случаев рН переходит в щелочной диапазон. Полученные данные свидетельствуют, что вблизи Усольского и Шелеховского промцентров рН_{H₂O} почвенного раствора достигает 8,1. Как показывают наши многолетние исследования, подщелачивание почв в условиях загрязнения является непрерывным процессом и тренд к его увеличению стабилен. Так, в лесных экосистемах, загрязняемых алюминиевым производством (ОАО «ИрАЗ-СУАЛ», г. Шелехов), обнаруживается ежегодное возрастание щелочности, в особенности верхней гумусовой части почв, тогда как на фоновых территориях этот показатель остается в диапазоне среднекислых значений (рН_{H₂O} до 5,5). Подщелачивание дерновых и гумусово-аккумулятивных горизонтов оказывает в дальнейшем значительное влияние на минеральный режим всего почвенного профиля. В таких условиях происходит снижение миграционной активности кислоторастворимых форм фосфора (до 2 раз) и большинства ионообменных форм элементов, в особенности, магния (до 3,5 раз) и калия (до 4,5 раз). Кроме того, при подщелачивании почв затруднен распад сложных органических и минеральных веществ до простых соединений, многие из которых служат источником корневого питания растений.

Установлено, что вблизи всех обследованных промцентров в результате увеличения щелочности почв и обеднения верхних горизонтов устойчивыми гумусовыми соединениями наблюдается значительное изменение содержания обменных катионов (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺) в ППК. При этом состав и сумма обменных катионов находятся в прямой зависимости от увеличения илистой фракции почв и плотности сложения верхних гумусовых горизонтов ($r = 0,82$). Данный сорбционный процесс на загрязненных территориях может приводить к закреплению обменных ионов в составе труднорастворимых минеральных соединений и снижению их поступления в корневую систему растений. Выявлено также, что в составе ППК доминирует Ca²⁺, этот ион может занимать до 70% обменных позиций и повышение его содержания (6 раз в сравнении с фоновым уровнем) наблюдается при сдвиге реакции почвенного раствора в щелочной диапазон (рН_{H₂O} более 7,5). Показано, что возрастание уровня щелочных компонентов кальция во многом обусловлено техногенными выпадениями, особенно промышленной золы, далее щелочные соли в почвенном растворе преобразуются до гидрокарбонатов и бикарбонатов. При исследовании обменных форм магния в загрязненных почвах показано, что возрастание его уровня (в 2–5 раз выше фонового) наблюдается одновременно с увеличением содержания обменных форм кальция ($r = 0,96$). Результаты свидетельствуют о совместном поступлении кальция и магния на поверхность почвенного покрова в виде промышленных выпадений. Так, для почв Усольского промцентра характерен процесс активного накопления в верхних горизонтах обменного калия (до 8 раз выше фонового) и натрия (до 19 раз), что подтверждает их поступление на поверхность почвы с техногенными выбросами. Высокий уровень обменного натрия и других катионов в обменно-поглощенном состоянии в верхних горизонтах загрязненных почв свидетельствует не только о нарушении естественной поглощательной способности почв, но и о наличии такого неблагоприятного явления, как техногенная солонцеватость почв. На загрязненных территориях Усольского, Иркутского и Шелеховского промцентров довольно распространен сульфатный тип соленакопления, что подтверждается корреляцией между содержанием подвижной серы преимущественно техногенного происхождения и обменными катионами кальция, магния, калия, натрия ($r = 0,67–0,88$). При этом наиболее активное накопление подвижной серы и катионов кальция, магния, натрия зарегистрировано в гумусовых горизонтах загрязненных почв. Для обследованных лесных загрязненных почв был установлен ряд (в порядке убывания) химического взаимодействия подвижной серы с обменными катионами ППК, который характеризует формирование сульфатного типа соленакопления. В пределах всего почвенного профиля данный ряд представлен последовательностью: Ca>Mg>Na>K. Из этого следует, что наибольшей сорбционной способностью по отношению к сере обладает кальций, а наименьшей – калий. Поскольку активное взаимодействие ионов серы и кальция в большей степени наблюдается в щелочных условиях почвенного раствора, то можно предположить, что при сохранении и усилении на обследованных территориях щелочных условий почвенной среды будет наблюдаться прогрессирующее развитие процесса техногенного соленакопления.

Обнаружено также, что значительное изменение количественного состава обменных катионов Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ в ППК наблюдается при загрязнении почв и другими поллютантами, в частности, ионами ТМ – Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, содержащимися в техногенных выбросах, что приводит к образованию труднорастворимых форм металлов в составе различных комплексных соединений (K₂[Zn(OH)₄], Na₂[Pb(OH)₄], Na₂[Cd(OH)₂] и др.). По нашему мнению, сорбционное поглощение металлов главным образом зависит от насыщенности обменными катионами ППК в гумусовых и иллювиальных горизонтах и изменения содержания устойчивых гумусовых соединений в результате повышения эмиссии CO₂ и соотношения C/N, а значит и увеличения доли наиболее растворимой части гумуса – фульвокислот. Так, при определении содержания подвижных форм Pb²⁺, Cd²⁺ в серых лесных почвах, загрязняемых Ангарским и Усольским промцентрами, выявлена их высокая биогенная аккумуляция в лесной подстилке и гумусовых горизонтах, а также активное иллювиальное перераспределение с глубиной, где их содержание

превышает фоновый уровень в 7–18 раз. При этом необходимо отметить, что в условиях профильной миграции некоторое снижение элементов-загрязнителей в иллювиальном горизонте компенсируется вновь выраженным увеличением их концентраций в текстурном сорбционном горизонте. В почвообразующих горизонтах загрязненных почв накопление Pb^{2+} и Cd^{2+} также значительное – до 15–20 мг/кг. Такие результаты свидетельствуют об активной транзитной миграции ТМ по всему генетическому профилю техногенно загрязняемых почв. В конечном итоге аэротехногенное загрязнение приводит к выраженному изменению морфологического облика серых лесных почв. Так, на территориях вблизи Усольского и Шелеховского промцентров в верхних горизонтах почвенного профиля наблюдается значительное образование плотного белесо-серого слоя, а в нижележащих горизонтах отмечаются солевые потеки и линзы. По этим признакам и концентрации обменных катионов (в особенности Na^+) эти почвы можно характеризовать как техногенно солонцеватые.

По результатам исследования морфологических и химических показателей почв разработана шкала оценки экологического состояния загрязненных почв (Шергина и др., 2018). Шкала была составлена для верхних гумусово-аккумулятивных горизонтов как основного диагностического звена системы почвенного профиля при техногенном загрязнении. На основе абсолютных значений рассмотренных показателей были установлены уровни (оптимальный, допустимый, критический) экологического состояния почв. Обнаружено, что оптимальным экологическим состоянием характеризуются серые лесные почвы фоновых территорий. Для них характерен мощный гумусовый слой, среднекислые условия среды, стабильное содержание обменных катионов в составе ППК. Стабильное соотношение C/N и низкое содержание илистой фракции в профиле почв свидетельствуют об интенсивном проявлении дернового процесса и образовании устойчивых гумусовых соединений. В распределении биогенных элементов выявляется характерная закономерность для ненарушенных серых лесных почв.

При допустимом уровне экологического состояния почв обнаруживается замедление процесса минерализации органического вещества, при котором количество гумуса в профиле почв снижается более чем в 2,5 раза в сравнении с фоновыми значениями, а интенсивность эмиссии CO_2 увеличивается в 2–4 раза. Регистрируется повышение щелочности почвенного раствора до значений pH_{H_2O} 7,5; увеличение обменных форм кальция в 4 раза и натрия – в 5–7 раз в составе ППК; повышение содержания легкорастворимых солей серы и их интенсивное взаимодействие с ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ .

Критический уровень экологического состояния почв характеризуется выраженной деградацией лесной подстилки, низким содержанием гумуса в верхних горизонтах (1,5% и менее), значительными потерями (выше 5,6 г/см²/сут.) углекислого газа из верхних горизонтов почвы, высокими значениями щелочности (pH_{H_2O} более 7,6) почв, интенсивным развитием процесса техногенного солонцевания по глубине всего почвенного профиля.

Полученные результаты свидетельствуют о взаимосвязанном характере морфологических и химических нарушений в лесных почвах и позволяют диагностировать их экологическое состояние в условиях хронического аэротехногенного загрязнения.

Литература

- Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Иркутской области в 2016 году». Иркутск: ООО «Мегапринт», 2017. 274 с.
- Кузьмин В.А. Почвенно-экологическое районирование Иркутской области // Почвоведение. 2002. № 12. С. 1436–1444.
- Михайлова Т.А., Шергина О.В., Калугина О.В. Индикационные показатели нарушения лесных экосистем техногенным загрязнением // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. Ч. 1. № 2. С. 78–82.
- Мотузова Г. В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Книжный дом «Либроком», 2009. 168 с.
- Шергина О.В., Михайлова Т.А., Калугина О.В. Оценка экологического состояния почв Байкальского региона в условиях аэротехногенного загрязнения // Экологическая химия. 2018. Т. 27. №1. С. 39–48.
- Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Hamburg: UNECE, ICP Forests Programme Coordinating Centre, 2010. 492 p.

CONTAMINATION AND POTENTIAL HEALTH RISKS OF HEAVY METALS IN PERMAFROST-AFFECTED SOILS AND LICHENS: A CASE-STUDY IN YAMAL PENINSULA, RUSSIA ARCTIC¹

J. Xiaowen, E. Abakumov

Faculty of Biology of the Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg; E_abakumov@mail.ru

Introduction. The Arctic environment has been considered to be vulnerable and sensitive. Although the Arctic regions are still regarded as marginally affected by anthropogenic activities, local industrial develop-

¹ This work was supported by the Russian Foundation of the Basic Research (project N 16-34- 0010) and Government of Yamal region (Department on Science and Innovation).

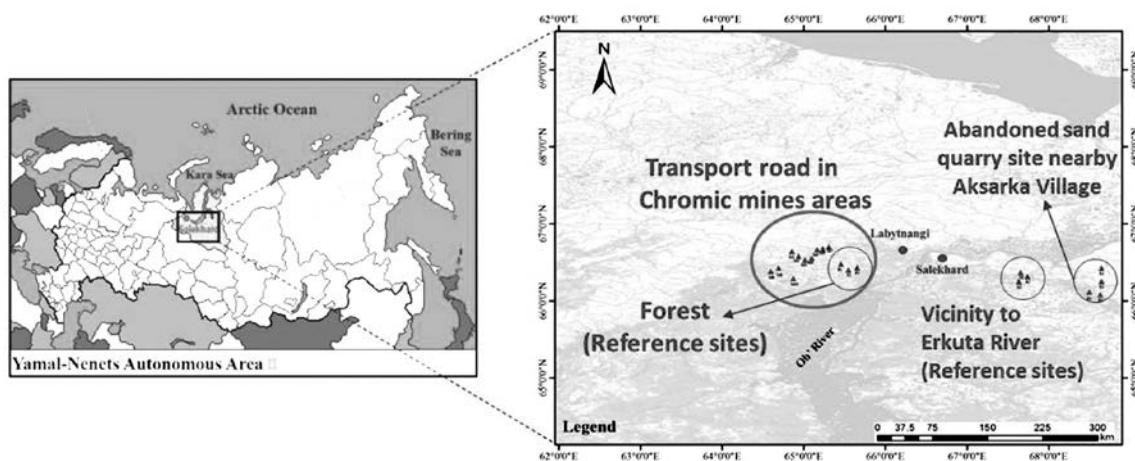


Fig. 1. Location of sampling sites and study area.

ment and long-range transport are leading to environmental contamination. A combined method of pollution level and human health risk of heavy metals in soils and lichens from Yamal Peninsula, Russia Arctic, was used for assessment of current environmental state of most urbanized part of Yamal peninsula.

Studying site. The investigated areas are innerland of Yamal regions which haven't reported. The mining areas abandoned quarry areas, and references areas were selected for sampling soils and lichens. 39 soil samples and 5 lichen samples were analyzed for 7 heavy metals (Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Mn, and Hg) during September of 2017 (fig. 1).

Methods. Analysis of the filtrate was done using flame atomic absorption spectrophotometer (Shimadzu AA-7000, Biological Faculty of St. Petersburg State University). All samples were analyzed in quadruplicate. The quality control of analytical accuracy was carried out by reagent blanks and standard reference materials for soils (GSO 18808; GSO 19108). Standard reference materials for soils were obtained from the Agrophysical Research Institute (St. Petersburg) were treated and analyzed along with the samples and used for the Quality Assurance/ Quality Control provision.

Several analysis methods were used, e.g., Geoaccumulation index (Igeo) and pollution load index (PLI), baseline values, transfer factor (TF) and risk of individual heavy metals including hazard quotient (HQ) and accumulative risk (AR).

Results. The highest levels of heavy metals were found in mining area with a decreasing level in referencesites. Ni and Mn were dominant metals in all samples. Regulatory threshold limit values (TLV) for Siberian Russia were used to determine soil heavy metal pollution for individual metal (fig. 2). Cu, Pb, and Mn were all lower than TLV in all areas. Yet Cd, Ni, Hg were beyond TLV except one site for Ni. Two different indices, Igeo and PLI (table 1) were determined to assess soil sample regarding to heavy metals pollution. The results showed that mining areas are highly to extremely polluted by Hg in all sites, only moderately polluted by Cd and Ni. Transfer factors (TFs) of lichens showed that Hg, Cu, and Ni were more accumulated in lichens (table 2). However, lichens, an exception from most vegetation, absorbing heavy metals from contamination substrates, are able to accumulate heavy metals both from the ground and the air. Thus, more studies are needed to understand accumulation fate in different lichens. HQ shows no health risk for adults for heavy metals (table 3), while Ni, Mg, Hg may cause potential health risk for local Nets children via soil ingestion whereas the average AR of 7 metals and lichen was 1,6 (adult) and 12,54 (children) by exposure of soil, and 0.06 and

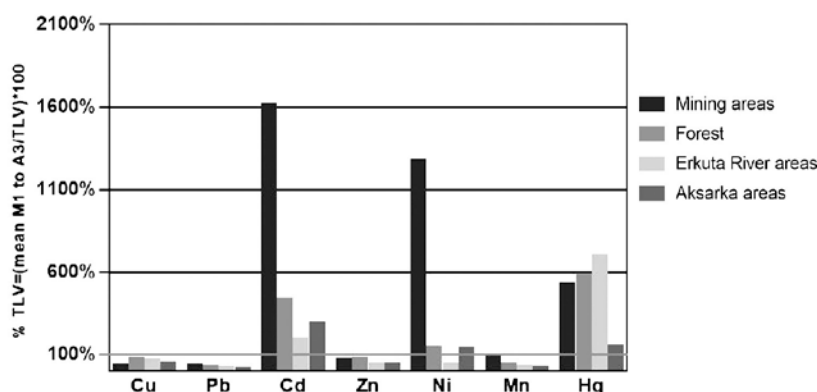


Fig. 2. Comparison between the average concentration of heavy metals in Yamal Peninsula and threshold limit values (TLV) of Siberia Russia.

Table 1. Geoaccumulation index (Igeo) and pollution load index (PLI) of heavy metals in soil samples collected from 30 sites in Yamal Peninsula

| No. sample | Cu | Pb | Cd | Zn | Ni | Mn | Hg | PLI |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| M3 | -1,70 | -1,64 | 2,64 | -0,73 | 5,01 | 0,18 | 8,44 | 284,90 |
| M4 | -2,00 | -1,10 | 2,49 | -0,85 | 4,79 | 0,93 | 9,74 | 538,14 |
| M5 | -1,70 | -1,83 | 2,31 | -1,35 | 4,53 | -0,13 | 8,26 | 136,76 |
| M6 | -2,38 | -3,05 | 2,40 | -1,96 | 4,66 | 0,33 | 6,22 | 35,89 |
| M7 | -1,96 | -2,34 | 2,57 | -1,71 | 4,37 | 0,37 | 6,86 | 70,14 |
| M8 | -2,34 | -3,08 | 2,57 | -1,42 | 0,67 | -0,47 | 7,05 | 11,61 |
| M9 | -1,28 | -1,26 | 2,75 | -0,96 | 4,53 | 2,17 | 9,54 | 891,63 |
| M10 | -4,24 | -4,21 | -2,50 | -3,59 | -2,70 | -2,93 | 5,61 | 0,03 |
| F1 | -1,41 | -2,44 | 0,68 | -1,35 | 1,20 | -0,39 | 7,05 | 13,24 |
| F2 | -1,01 | -2,46 | 0,82 | -1,22 | 2,20 | -0,27 | 8,09 | 35,17 |
| F3 | 0,44 | -2,58 | 0,68 | -1,71 | 1,20 | -0,39 | 7,05 | 21,11 |
| E1 | 1,54 | -2,46 | 0,82 | -1,32 | 1,20 | -0,01 | 9,00 | 87,23 |
| E2 | -4,80 | -3,62 | -1,64 | -2,46 | -2,67 | -0,15 | 8,75 | 0,42 |
| E3 | -4,87 | -4,42 | -2,16 | -3,36 | -1,85 | -2,20 | 9,18 | 0,15 |
| E4 | -4,94 | -3,97 | -2,06 | -2,80 | -2,65 | -1,55 | 8,69 | 0,17 |
| A1 | -3,28 | -2,74 | -0,83 | -1,67 | -2,67 | -1,50 | 5,37 | 0,33 |
| A2 | 0,09 | -3,02 | 0,36 | -1,54 | -1,05 | -0,22 | 6,96 | 7,16 |
| A3 | -4,55 | -4,02 | -2,26 | -2,90 | -3,01 | -2,61 | 6,86 | 0,05 |

Table 2. The concentrations (mg kg⁻¹) ± standard deviation and TFs of heavy metals in lichens

| | Cu | Pb | Cd | Zn | Ni | Mn | Hg |
|---------------|--------|-----------|-----------|--------|------------|-----------|---------|
| Concentration | 21 ± 4 | 6,6 ± 1,6 | 3,4 ± 1,7 | 22 ± 4 | 1100 ± 400 | 540 ± 160 | 26 ± 11 |
| TF | 1,40 | 0,83 | 0,92 | 0,69 | 1,22 | 0,57 | 1,86 |

Table 3. Average valued of HQ and AR for heavy metals in different populations

| | Cu | Pb | Cd | Zn | Ni | Mn | Hg | ARi |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|
| HQsoil (Adult) | 2,02×10 ⁻² | 7,12×10 ⁻² | 2,46×10 ⁻² | 3,70×10 ⁻³ | 1,02 | 2,02×10 ⁻¹ | 3,12×10 ⁻¹ | 1,66 |
| HQsoil (Children) | 1,53×10 ⁻¹ | 5,40×10 ⁻¹ | 1,86×10 ⁻¹ | 2,81×10 ⁻² | 7,73 | 1,53 | 2,36 | 12,54 |
| HQlichen (Adult) | 4,80×10 ⁻⁴ | 1,67×10 ⁻³ | 1,03×10 ⁻³ | 6,70×10 ⁻⁵ | 5,02×10 ⁻² | 3,52×10 ⁻³ | 5,94×10 ⁻³ | 0,06 |
| HQlichen (Children) | 3,63×10 ⁻³ | 1,27×10 ⁻² | 7,85×10 ⁻³ | 5,08×10 ⁻⁴ | 3,81×10 ⁻¹ | 2,67×10 ⁻² | 4,50×10 ⁻² | 0,48 |

0.48 by lichen. Therefore, multi heavy metals may lead to potential health risk for both adults and children in Yamal region.

Conclusion. The Hg pollution is monitored in all considered sites. For other metals, it varies from site to site. In mining areas, the highest concentration of Ni (1221 mg·kg⁻¹) and Mn (2305,2 mg·kg⁻¹) has been found in the periphery of mining transportation road (Leptosol), in which both Cd and Ni exceeded Threshold Limitation Value of Russian Siberia. All the sites in mining area are highly and extremely polluted by Ni and Hg according to Igeo. Ni concentration in mining area is not mainly contributed by background values of Leptosol because the same levels in other soil groups (far from mining transportation road). From reference areas, a decreasing concentration of Ni and slightly pollution of Ni, Mn, and Cu were observed in big forest sites where Cd and Ni were also beyond the threshold value. In another reference sites (Erkuta River), Cd was also more than threshold value. The sources of Cd and Hg are likely from air transportation. In the Aksarka villages areas where dumped sand quarries were nearby, Cd and Ni exceed the threshold value, but no Igeo values (>1) except for Hg. For lichens, transfer factors are much higher in our study. However, the source of heavy metals in different lichen species needs more studies.

From value of HQ, the potential health risks for all heavy metals in soil and lichen for adults are in safe level. However, HQ for Ni, Mn, and Hg in soil shows the health risk for children. In AR test, multi metals in soil can have both adverse effects on adults and children.

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РИЗОСФЕРНЫХ
ПЛАЗМИДОСОДЕРЖАЩИХ ШТАММОВ-ДЕСТРУКТОРОВ НАФТАЛИНА
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ ПОЧВ**

Т.О. Анохина, Т.З. Есикова

*Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН, Пушкино;
to_anohina@rambler.ru*

Введение. Одним из современных подходов для очистки загрязненных почв является фиторемедиация – совместное применение растений и ассоциированных с ними микроорганизмов [1]. Известно, что некоторые представители ризосферных бактерий рода *Pseudomonas* способны улучшать рост растений за счет различных механизмов: синтеза фитогормонов, улучшения минерального питания и защиты растений от фитопатогенов [2]. Штаммы бактерий, обладающие полезными для растений свойствами, объединяют в специфическую группу, называемую PGPR (Plant Growth-Promoting Rhizobacteria – ризосферные бактерии, стимулирующие рост растений). В то же время, бактерии рода *Pseudomonas* обладают метаболической пластичностью и способны утилизировать широкий спектр органических соединений, в том числе, токсичные поллютанты. Способность утилизировать ксенобиотики у псевдомонад часто детерминируется внехромосомными генетическими элементами – плазмидами биодеградации. Использование в фиторемедиационных технологиях полифункциональных штаммов, обладающих комплексом полезных признаков, в частности, фитостимулирующими свойствами и способностью к биодеградации органических поллютантов, представляется весьма перспективным.

Для применения плазмидосодержащих штаммов-деструкторов в фиторемедиационных технологиях целесообразно изучать такие важные характеристики как способность эффективно утилизировать ксенобиотики и колонизировать ризосферу растений, а также стабильность наследования катаболических плазмид, контролирующей деградацию поллютантов. В связи с этим целью работы являлось сравнительное изучение ризосферных плазмидосодержащих штаммов-деструкторов нафталина и оценка перспектив их использования в фиторемедиации почв, загрязненных полициклическими ароматическими углеводородами.

Объекты и методы исследований. В работе использовали штаммы PGPR *Pseudomonas*, продуцирующие различные антибиотики и фитогормоны – *P. protegens* 38a, *P. chlororaphis* PCL1391, *P. chlororaphis* (*P. aureofaciens*) BS1393 и OV17, *P. putida* 53a. Указанные штаммы способны стимулировать рост растений и защищать их от фитопатогенов [3]. Штамм *P. putida* BS394(pBS216) использовался в качестве донора плазмиды биодеградации нафталина pBS216, которая содержит полный набор генов, необходимых для утилизации данного поллютанта до метаболитов цикла Кребса.

Культивирование бактерий проводили при 28°C, используя среды M9 и Luria–Bertani (LB). Определение физиологических параметров роста штаммов проводили в условиях периодического культивирования в минеральной среде M9 с нафталином (1 г/л) как единственном источнике углерода и энергии. Рост микроорганизмов контролировали путем подсчета КОЕ в культуральной жидкости. Удельную скорость роста (μ), время генерации (g) и продолжительность лаг-фазы рассчитывали как описано в [4]. Начальная плотность бактерий составляла (4–7) · 10⁵ КОЕ/мл.

Конъюгационный перенос плазмиды биодеградации pBS216 осуществляли согласно методу Дана и Гонзалеса [5]. Стабильность плазмиды при периодическом культивировании определяли после последовательных пересевов бактерий в жидкой среде LB в течение 10 суток с последующим высевом на среду LB и проверкой у колоний плазмидных маркеров.

Микровегетационные эксперименты в присутствии нафталина проводили в стерильных условиях. Стерильные суточные проростки рапса ярового (*Brassicanapus*) инокулировали суспензией штаммов плотностью около 10⁸ КОЕ/мл в течение 15 мин. Растения выращивали в закрытых контейнерах в 150 г песка при влажности 10% в присутствии нафталина (200 мкг/г песка). На 7-е и 10-е сутки определяли численность внесенных штаммов, стабильность плазмид и концентрацию нафталина.

Результаты. В штаммы PGPR *Pseudomonas* была перенесена плаزمида биодеградации нафталина pBS216 (табл. 1). Бактерии культивировали в минеральной среде с нафталином (1г/л) и сравнивали такие параметры роста как длительность лаг-фазы, максимальная удельная скорость роста, время генерации, титр клеток, а также определяли накопление продуктов окисления нафталина.

Таблица 1. Ростовые характеристики плазмидосодержащих штаммов PGPR *Pseudomonas* при культивировании в минеральной среде с нафталином

| Штамм | Лаг-фаза, ч | $\mu_{\text{макс}}$, ч ⁻¹ | g, ч | КОЕ _{макс} |
|--|-------------|---------------------------------------|------|-------------------------------------|
| <i>P. chlororaphis</i> PCL1391(pBS216) | 9 | 0,45 | 1,5 | $2,0 \cdot 10^9 \pm 6,7 \cdot 10^7$ |
| <i>P. chlororaphis</i> BS1393(pBS216) | 6 | 0,36 | 1,9 | $2,1 \cdot 10^8 \pm 2,0 \cdot 10^7$ |
| <i>P. chlororaphis</i> OV17(pBS216)* | 14 | 0,27 | 2,6 | $1,9 \cdot 10^8 \pm 1,3 \cdot 10^7$ |
| <i>P. putida</i> 53a(pBS216)* | 10 | 0,13 | 5,3 | $2,9 \cdot 10^6 \pm 2,3 \cdot 10^5$ |
| <i>P. protegens</i> 38a(pBS216) | 8 | 0,39 | 1,8 | $1,3 \cdot 10^9 \pm 5,1 \cdot 10^7$ |

Примечания: * – штамм получен в результате электропорации; $\mu_{\text{макс}}$ – максимальная удельная скорость роста, ч⁻¹; g – время генерации в экспоненциальной фазе роста.

Как видно из табл. 1, все штаммы обладали достаточно продолжительной лаг-фазой (6–14 ч). Возможной причиной этого была низкая начальная плотность культуры, которая составляла $(4-7) \cdot 10^5$ КОЕ/мл. При увеличении начальной плотности до $(4-7) \cdot 10^7$ КОЕ/мл, лаг-фаза уменьшалась до 3–6 ч или вообще отсутствовала. Штамм *P. chlororaphis* PCL1391(pBS216) характеризовался наилучшими параметрами роста. Максимальная удельная скорость роста и количество КОЕ в стационарной фазе роста составляли 0,45 ч⁻¹ и $2,0 \cdot 10^9$ КОЕ/мл соответственно.

Наименьшие значения скорости роста и численности клеток наблюдались у штамма *P. putida* 53a (pBS216) – 0,13 ч⁻¹ и $2,9 \cdot 10^6$ КОЕ/мл соответственно. Было обнаружено, что в экстрактах культуральной жидкости данного штамма накапливается катехол (R_f 0,62) (продукт неполного окисления нафталина) и неидентифицированные соединения со значениями R_f 0,08, 0,28, 0,35, 0,44, что может свидетельствовать об отсутствии или низкой активности ферментов катехолдиоксигеназ, осуществляющих расщепление катехола. Измерение активности катехол-1,2-диоксигеназы (*орто*-расщепление катехола, хромосомная локализация гена *catA*) и катехол-2,3-диоксигеназы (*мета*-расщепление катехола, плазмидная локализация гена *nahH*) подтвердило это предположение. Активность данных ферментов у *P. putida* 53a (pBS216) полностью отсутствовала, тогда как у других исследуемых штаммов активность катехол-1,2-диоксигеназы варьировала от 14 до 34 нмоль/(мин·мг белка), а катехол-2,3-диоксигеназы – от 40 до 60 нмоль/(мин·мг белка).

На следующем этапе работы изучали эффективность деградации нафталина исследуемыми штаммами в ризосфере рапса в стерильных микровегетационных экспериментах. Концентрация нафталина составляла 200 мкг/г, поскольку известно, что нафталин в такой концентрации оказывает фитотоксичное действие на растения [6]. Использование штаммов-деструкторов, как правило, приводит к уменьшению концентрации поллютанта, что снижает его фитотоксичный эффект и способствует росту растений. Как видно на рис. 1а, через 7 суток выращивания инокулированных проростков рапса концентрация нафталина в песке значительно уменьшилась и составила всего 3–10% по сравнению с контролем (растения без инокуляции штаммами-деструкторами). Такое значительное снижение концентрации нафталина коррелировало с высокой численностью бактерий в ризосфере рапса (рис. 1б). Концентрация клеток штаммов-деструкторов варьировала незначительно в пределах порядка и составляла около $(1-5) \cdot 10^9$ КОЕ/г. Как и при периодическом культивировании (табл. 1), штамм *P. chlororaphis* PCL1391 (pBS216) достигал большей численности в ризосфере по сравнению с другими культурами.

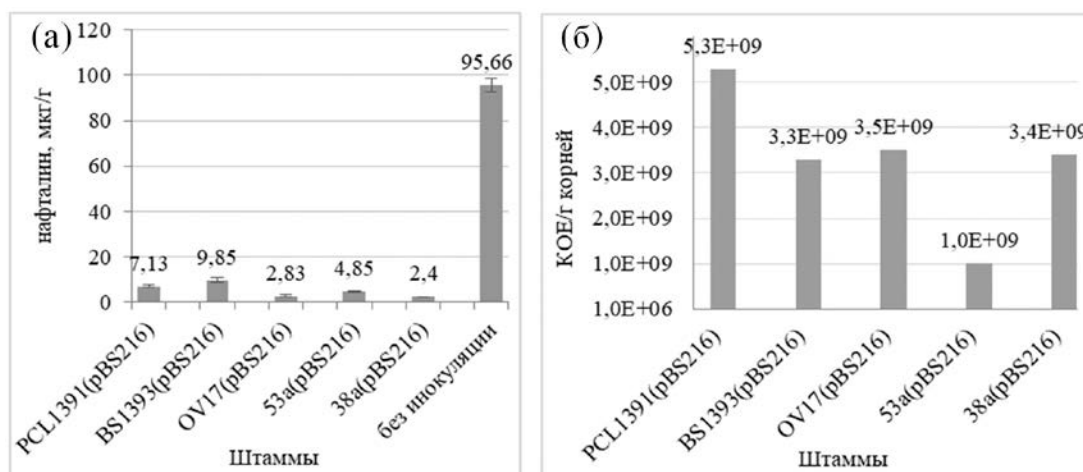


Рис. 1. Деградация нафталина (а) и численность штаммов-деструкторов PGPR *Pseudomonas* в ризосфере рапса (б) через 7 суток микровегетационного эксперимента.

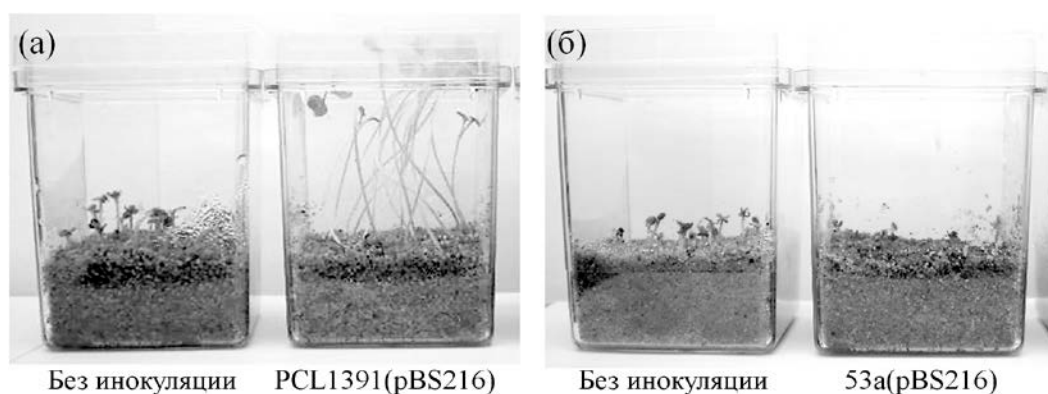


Рис. 2. Влияние штаммов-деструкторов *P. chlororaphis* PCL1391 (pBS216) (а) и *P. putida* 53а (pBS216) (б) на развитие проростков рапса в присутствии нафталина.

Как и следовало ожидать, снижение концентрации нафталина способствовало лучшему росту растений, обработанных клеточной суспензией штаммов-деструкторов (рис. 2а). Защитный эффект проявлялся во всех вариантах, за исключением штамма *P. putida* 53а (pBS216). В этом случае наблюдалась гибель проростков, что явилось худшим результатом даже по сравнению с контролем (проростки без обработки бактериями) (рис. 2б). Такое отрицательное влияние штамма *P. putida* 53а (pBS216) на развитие проростков выявлено только в присутствии нафталина и, скорее всего, связано с накоплением токсичных продуктов, образующихся при его неполном окислении. В вариантах без внесения нафталина штамм не оказывал негативного влияния на растения.

Важным условием использования штаммов-деструкторов в фиторемедиационных технологиях является стабильность катаболических плазмид, поскольку их элиминация приводит к потере способности штаммов осуществлять биodeградацию поллютантов. В связи с этим изучали стабильность плазмиды pBS216 в штаммах PGPR *Pseudomonas* в условиях периодического культивирования и непосредственно в ризосфере растений (табл. 2).

При периодическом культивировании плазмидосодержащих штаммов в неселективных условиях плаزمида pBS216 стабильно наследовалась в штамме *P. chlororaphis* PCL1391 (pBS216) (100% популяции сохраняли плазмиду после 10 суток культивирования). Плазмиды с высокой частотой элиминировались из штаммов *P. putida* 53а (pBS216) и *P. protegens* 38а(pBS216) и полностью утрачивались в штаммах *P. chlororaphis* BS1393 (pBS216) и OV17 (pBS216) уже на 7-е сутки эксперимента (табл. 2). Такое варьирование показателей стабильности плазмиды отражает влияние бактериального генетического окружения на ее поддержание. Иные результаты получены при оценке стабильности pBS216 в этих же штаммах в ризосфере растений в присутствии нафталина. Так, на 10 сутки эксперимента плазмиды сохранялись в 70–100% популяции в зависимости от штамма-хозяина. Более высокие значения стабильности плазмиды в этих условиях можно объяснить присутствием нафталина, который является дополнительным источником углерода помимо корневых экссудатов.

Закключение. В данной работе показано, что инокуляция проростков рапса штаммами PGPR *Pseudomonas*, содержащими плазмиду биodeградации нафталина, приводит к значительному снижению количества поллютанта в ризосфере, что нивелирует его токсичный эффект на растения. Однако при конструировании штаммов-деструкторов для фиторемедиации почв необходимо учитывать возможность получения таких вариантов «плазмиды – бактерия-хозяин», которые отрицательно влияют на рост растений за счет накопления токсичных промежуточных продуктов деградации ксенобиотика. Полученные данные о стабильном наследовании плазмиды pBS216 и высокой численности штаммов в

Таблица 2. Стабильность (%) плазмиды деградации нафталина pBS216 в штаммах PGPR *Pseudomonas* при периодическом культивировании и в микровегетационном эксперименте

| Штамм | Среда LB | | Ризосфера рапса | |
|--|----------|--------|-----------------|--------|
| | 7 сут | 10 сут | 7 сут | 10 сут |
| <i>P. chlororaphis</i> PCL1391(pBS216) | 100* | 100 | 100 | 100 |
| <i>P. chlororaphis</i> BS1393(pBS216) | 1 | 0 | 90 | 70 |
| <i>P. chlororaphis</i> OV17(pBS216) | 0 | 0 | 90 | 74 |
| <i>P. putida</i> 53a(pBS216) | 100 | 50 | 100 | 100 |
| <i>P. protegens</i> 38a(pBS216) | 68 | 2 | 100 | 92 |

*Примечание:** – стабильность плазмиды определяли как процентное соотношение клонов, сохранивших Nah^+Sal^+ фенотип, к общему числу проверенных клонов.

ризосфере растений свидетельствуют о том, что все исследуемые деструкторы, кроме *P. putida* 53a (pBS216), являются перспективными для использования в фиторемедиационных технологиях.

Литература

1. Pilon-Smits E. // Annu. Rev. Plant Biol. 2005. 56:15–39.
2. Lugtenberg B., Kamilova F. // Annu. Rev. Microbiol. 2009. 63:541–556.
3. Сиунова Т.В., Анохина Т.О., Сизова О.И., Соколов С.Л., Сазонова О.И., Кочетков В.В., Боронин А.М., Patil S.G., Chaudhari A.B. // Биотехнология. 2017. 33(2): 56–67.
4. Перт С.Дж. 1978. Основы культивирования микроорганизмов и клеток. М.: Мир, с. 14–33.
5. Dunn N.W., Gunsalus I.C. // J. Bacteriol. 1973. 114: 974–97.
6. Anokhina T.O., Volkova O.V., Puntus I.F., Filonov A.E., Kochetkov V.V., Boronin A.M. // Process Biochemistry. 2006. 41(12): 2417–2423.

МОБИЛЬНОСТЬ ГЕНОВ БИОДЕГРАДАЦИИ В ПОЧВЕННЫХ БАКТЕРИЯХ

Л.И. Ахметов, Я.А. Делеган

Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН, Пущино;
lenarakhmetov@yandex.ru

Горизонтальный перенос генов является одним из важных механизмов быстрой эволюции и адаптации бактерий (Aminov, 2011) и осуществляется мобильными генетическими элементами (МГЭ) – сегментами ДНК, которые могут перемещаться между бактериальными клетками (Frost et al. 2005). Плазмиды, интегративные и конъюгативные элементы (ICE, или геномные острова) и транспозоны являются важными МГЭ. Гены, вовлеченные в катаболический оборот устойчивых соединений, часто находят на МГЭ почвенных бактерий, особенно на плаزمидах, ICE и транспозонах (Shintani and Nojiri, 2013).

Конъюгация, кодируемая плазмидами, является одним из важнейших механизмов быстрой эволюции и адаптации почвенных бактерий (Shintani and Nojiri, 2013). IncP-9 плазмиды NAN7 и pWW0 из почвенных изолятов *P. putida* G7 (Dunn and Gunsalus, 1973) и *P. arvilla* mt-2 (Nakai et al, 1961), соответственно, охарактеризованы по отношению к генам деградации нафталина и толуола/ксилола (*nah* и *xyl*, соответственно). В NAN7 белки оперона верхнего пути конвертируют нафталин в салицилат, нижнего *nah* опероном – салицилат в пируват и ацетальдегид через мета-путь расщепления катехола (Yen and Serdar, 1988). Ферменты pWW0 деградируют толуол/ксилон в бензоат (толуол) или толуат (ксилон) по верхнему пути, а по нижнему – метаболизируют их в пируват и ацетальдегид через мета-путь (или пропиональдегид для р-ксилола) (Nagayama and Rekić, 1990). На обеих плазмидах гены мета-путей показывают высокую нуклеотидную идентичность и сходную организацию (Ono et al., 2007; Sota et al., 2006), т.е. мета-пути расщепления распространились путем горизонтального переноса (Williams and Sayers, 1994). Полный набор *nah*- и *xyl*-генов находятся на Tn3-подобных транспозонах, Tn4655 и Tn4653, соответственно (Sota et al. 2006; Tsuda and Iino, 1988, 1990; Tsuda et al., 1989). Tn4653 несет другой Tn3-подобный элемент, Tn4651, который содержит *xyl*-гены (Tsuda et al., 1989). *xyl*-гены фланкированы двумя копиями IS1246, образуя IS-композиционный транспозон (Reddy et al., 1994). Однако инкорпорирование *xyl*-генов в Tn4651, как думают, произошло не транспозицией композиционного транспозона, а гомологичной рекомбинацией между двумя копиями IS1246, одной на предке pWW0 (или Tn4651) и другой – с *xyl*-генами другого репликона (Williams et al., 2004).

Одна из интеграз, TnpI, ответственная за реакцию разрешения коинтеграта Tn4655, могла участвовать в интеграции *nah*-генов в NAN7. TnpI-подобные интегразы располагаются около катаболических генов на IncP-7 и IncP-9 плазмиде (Maeda et al. 2003). Два *nah*-оперона и их «вклинившиеся» последовательности в pDTG1 (IncP-9) и pND6-1 (IncP-7) почти идентичны друг другу, при этом хотя и не находятся на каких-либо транспозонах, но вставлены в разные плазмидные «костяки» (рис. 1). Сегмент, содержащий все *nah*-гены на pDTG1 ограничен двумя копиями *tnpI*-подобного гена (*intA*), хотя одна копия усечена. *Nah*-гены на pDTG1 и pND6-1 могли быть встроены посредством транспозазы TnpI путем сайт-специфичной рекомбинации между двумя сайтами прикрепления на двух различных молекулах.

IncP-7 плазида pWW53 – неконъюгативная *tol/xyl*-плазида, которую идентифицировали в *P. putida* MT53, выделенном из почвы, Северный Уэльс (Keil et al., 1985; Yano et al. 2007). Машинерия переноса, как думают, была утеряна в ходе эволюции, поскольку родственная плазида деградации карбазола IncP-7 pCAR1 несет полный набор генов переноса (Maeda et al. 2003). pWW53 несет одну копию верхнего *xyl*-оперона и два гомологичных, но функционально разных нижних оперона мета-расщепления (*meta* 1 и *meta* 2. pWW53 также несет два разных генных кластера транспозазы-резольвазы (*tnpAR*-модули), пять коротких обратных повторов (IR) и три *res*- сайта, которые являются типичными Tn3-подобными транспозонами. pWW53 включает четыре транспозируемых региона, от Tn4657 до Tn4660. Наибольший, 86-т.п.н регион (Tn4657) несет три других транспозона и содержит все 36 *xyl*-генов. Три транспозона, Tn4657, Tn4658 (5.7 т.п.н.), и Tn4659 (3.7 т.п.н.) активно транспози-

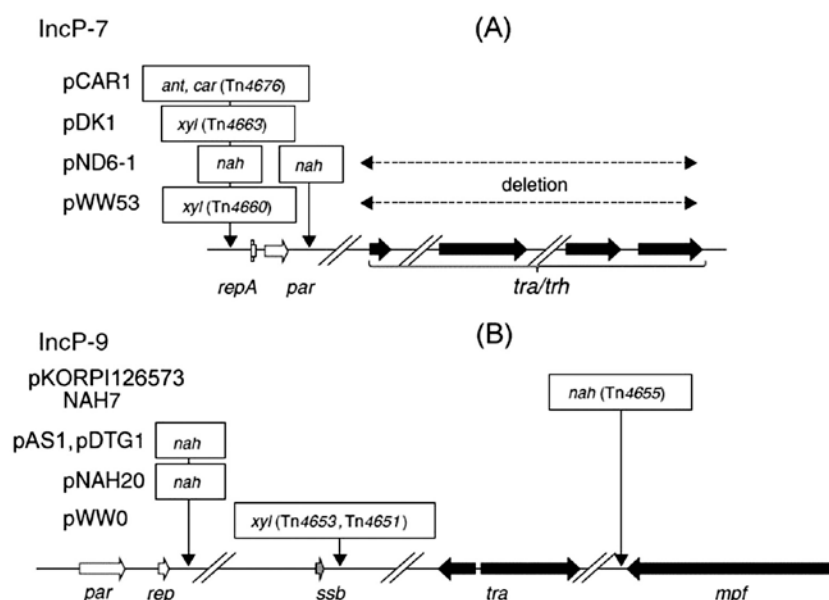


Рис. 1. "Костяки" IncP-7 and IncP9 nah- и близкородственных плазмид с катаболическими оперонами: *mpf* – плазмидный кластер генов, кодирующий образование скрещивающихся клеточных пар при переносе плазмидной ДНК, *par* – плазмидный кластер генов, кодирующий расхождение цепей плазмидной ДНК, *rep* – плазмидный кластер генов, кодирующий репликацию плазмидной ДНК, *ssb* – плазмидный ген, кодирующий SSB-белок ("схватывает" одну цепь плазмидной ДНК в начале репликации плазмиды, *tra/trh* – плазмидный кластер генов, кодирующий перенос плазмидной ДНК из клетки-донора в клетку-реципиент.

руются. Плазмида pWW53 также содержит другой *tol/xyl*- Tn4656 (37 т.п.н.), который несет два разделенных и противоположно ориентированных сегмента на pWW53.

Tn4656 создан сайт-специфичной, при помощи резольвазы транспозона Tn4658, инверсией большого сегмента pWW53 между двумя противоположно ориентированными *res* сайтами. Транспозаза Tn4658 способна помогать транспозиции Tn4658, Tn4657 и Tn4656, в то время как транспозаза Tn4659 катализирует только транспозицию Tn4659. Таким образом, множественные копии относящихся к транспозиции генов и сайтов на одной плазмиде и их рекомбинационная активность делают значительный вклад в диверсификацию плазмидных структур. Как в pWW53 и катаболических IncP-9 плаزمиде, гены деструкции карбазола на IncP-7 плазмиде pCAR1 также находятся в очень большом активном Tn3-подобном транспозоне, Tn4676 (73 т.п.н.) (Maeda et al., 2003; Shintani et al., 2005b). Большие катаболические Tn и IncP-7 и IncP-9 плазмиды, характерные для псевдомонад (Greated et al., 2000; Shintani et al., 2005a; Shintani et al., 2006), очевидно, внесли вклад в распространение эволюционно общих кластеров в почвенных бактериях рода *Pseudomonas*.

Геномные острова – это большие МГЭ (10–500 т.п.н.), которые встроены в хромосомную или плазмидную ДНК (Top and Springael, 2003); обычно несут гены интеграз, обеспечивающие выщепление-встраивание и гены конъюгативного переноса ((Burrus and Waldor, 2004; Wozniak and Waldor, 2010). Геномные острова имеют преимущество над плазмидами, поскольку эти элементы интегрированы в хромосому хозяина, обеспечивая устойчивость генотипа (Juhas et al 2009) даже при отсутствии селективного давления. Геномный остров почвенного изолята *Pseudomonas putida* CSV86 содержит гены тРНК^{Gly}, интегразы и верхний *nah*-оперон (Paliwal et al. 2004). Nah- и sal-кластеры штаммов *P. putida* CSV86 и *P. stutzeri* CCUG 29243 обладают высокой степенью гомологии и имеют гены, кодирующие интегразу и транспозазу в направлении к 5'-концу обоих оперонов (*nah* и *sal*). Эта функция отсутствует у *nah*-генов, кодируемых плазмидами псевдомонад.

Почвенный штамм *S. japonicum* (ранее *S. paucirriobilis*) UT26 утилизирует высокохлорированный пестицид, 7-гексахлорциклогексан (γ -HCH, или линдан) в качестве единственного источника углерода и энергии. Известно, что шесть структурных генов (от *linA* до *linF*) и один регуляторный ген (*linR*) дегградации γ -HCH до β -кетoadипата распределены по трем репликонам: хромосомам I (*linABC*) и II (*linF*), и плазмиде pCHQ1 (*linREF*) размером 185 т.п.н. (Nagata et al., 2006). Очень важно, что *lin*-гены близко связаны с IS6100 (композитный транспозон, содержащий две копии *linB*, и предположительно гены, кодирующие репликацию, поддержание и конъюгативный перенос), а разбросаны среди нескольких репликонов (Lal et al., 2006). «Разделенный» багаж генов может быть успешным способом эволюции геномов α -протеобактерий с получением новых или дальнейшим улучшением уже существующих функций путем замены небольшой части сохранившихся регионов ДНК новыми соответствующими аллелями.

Конъюгативные Д-плазмиды обнаружены у представителей актинобактерий различных родов, типичных представителей почвы. *Arthrobacter* могут нести плазмиды с генами деструкции фталата (Eaton, 2001), 2-метилхинолона (Overhage et al., 2005; Parschat et al., 2007), 1-нафтола (Hayatsu et al., 1999). Штамм *Rhodococcus* sp. RHA1 катаболизирует широкий спектр соединений и имеет один из крупнейших бактериальных геномов, состоящий из линейной хромосомы (7,804 Мб) и трех линейных плазмид – 1,123 Мб (pRHL1), 443 кб (pRHL2), и 332 кб (pRHL3) (McLeod et al., 2006). Геном штамма RHA1 кодирует по меньшей мере 26 периферических и 8 центральных ароматических путей, а 11 периферических путей кодируются плазмидами. Плазмиды RHA1 содержат больше IS-элементов (6), генов транспозаз (120) и псевдогенов (2), чем хромосома. Эти результаты согласуются с ролью плазмид в эволюции новых катаболических возможностей. Интересно, что штамм – деструктор изопропилбензола *R. erythropolis* BD2 содержит линейную плазмиду pBD2 (210 т.п.н.), несущую гены *ipb* (Stecker et al., 2003); белки пути деградации через 3-изопропилкатехол на 94–100% идентичны ферментам пути разложения бифенила в штамме RHA1. Это позволяет предположить, что соответствующие опероны распространяются среди грамположительных почвенных бактерий посредством горизонтального переноса плазмид.

Штамм *Arthrobacter keyseri* 12В несет плазмиду pRE1 размером 130 кб, несущую *pht*-оперон, который кодирует превращение фталата в протокатехоат (Eaton 2001).

Лин с соавт. (Lin et al., 2012) выявили в штамме *Gordonia* sp. CC-NAPH129-6 плазмиду (97 т.п.н.), содержащую *nah*-гены, и большую плазмиду (150–190 т.п.н.).

Сравнение с геным кластером *nah* родококков-деструкторов нафталина показало, что гены *narAa*, *narAb*, *narB* и *narC* в штамме CC-NAPH129-6 также организованы в кластер и представлены в том же порядке. Ген *narC*, который участвовал в деградации нафталина через катехол, был обнаружен в *Rhodococcus* spp. P200 и I24 (Kulakov et al., 2005). Однако он также присутствовал и в *nah*-кластере штаммов *R. opacus* R7 и *Rhodococcus* sp. NCIMB12038, которые деградировали нафталин через гентизат (Di Gennaro et al., 2010; Liu et al., 2010).

Гены, определяющие «верхний» и «нижний» пути деградации ПАУ, *Rhodococcus pyridinivorans* L5A-BSU локализованы на конъюгативной плазмиде (Чернявская, 2016). Среди генов «нижнего» пути идентифицированы гены, кодирующие катехол-2,3-диоксигеназу и гентизат-1,2-диоксигеназу, что определяет возможность штамма утилизировать нафталин через катехол и/или гентизат.

В *Rhodococcus* sp. I24 (Priefert et al., 2004) обнаружены две плазмиды; на каждой есть гены деструкции нафталина и толуола. Плазмида размером 50 т.п.н. является конъюгативной в отличие от плазмиды размером 340 т.п.н.

У деструктора нафталина и дибензофурана *R. opacus* SAO101 (Kimura et al., 2006) найдены три линейные мегаплазмиды: pWK301 (1,100 т.п.н.), pWK302 (1,000 тпн), and pWK303 (700 т.п.н.). Гены деструкции нафталина *nar* локализованы на плазмиде pWK301.

Гены деструкции нафталина *narAa*, *narAb* и *narB* штамма *R. pyridinivorans* L5A-BSU имеют высокий уровень сходства с генами *nar* *Rhodococcus opacus* (Делеган, 2016). Последовательность фрагмента гена *narAb* (кодирует малую субъединицу нафталиндиоксигеназы) штамма L5A-BSU схожа (92.2%) с геном, входящим в состав плазмиды *R. opacus* B4. Ген *narB* штамма L5A-BSU сходен с последовательностью *narB* *R. opacus* PD630. Сделано предположение, что транспозоноподобная структура, в составе которой находятся эти гены, приобретена штаммом извне, предположительно от *R. opacus*.

Показана способность *nar*-генов штамма L5A-BSU переноситься в другие микроорганизмы путем его скрещивания с реципиентом – Rif^RSm^R мутантом штамма *R. erythropolis* Par7. В ходе скрещивания был получен рекомбинант-деструктор Par7 Rif^RSm^RNah⁺ (рис. 2).

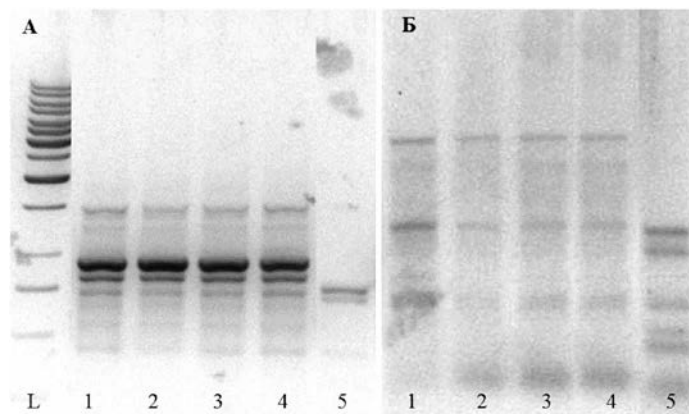


Рис. 2. Электрофореграмма продуктов ПЦР с праймером А) M13, Б) ERIC. 1 – *R. erythropolis* Par7, 2, 3, 4 – *R. erythropolis* Par7 Rif^RSm^RNah⁺, 5 – *R. pyridinivorans* L5A-BSU.

В штамме *Gordonia* sp. CC-NAPH129-6 частичная последовательность транспозазы, содержащая IS-структуру с 12-н. инвертированными повторами на обоих концах, фланкирована прямыми повторами непосредственно после гена *narC*. Такая структура транспозазы отличается от транспозаз штаммов *R. opacus* R7 (между генами *narR2* и *tub1*) и *Rhodococcus* sp. NCIMB12038 (Di Gennaro et al., 2010). Последовательность транспозазы в *R. opacus* R7 содержала структуру IS-элемента с несовершенными 33-нуклеотидными инвертированными повторами с обоих концов, но прямых повторов в ней не найдено. Для *Rhodococcus* sp. NCIMB12038 показано, что последовательность транспозона находится рядом с генным кластером катаболизма гентизата (Liu et al., 2010). Транспозон штамма CC-NAPH129-6 предположительно имеет функционирующую транспозазу и простой механизм транспозиции, то есть мог быть вставлен из другого региона генома.

Выводы. Катаболические IncP-7 и IncP-9 плазмиды почвенных псевдомонад являются глобально распространенными МГЭ. По всей видимости, плазмиды IncP-9 были созданы компиляцией разных МГЭ и эволюционировали путем независимого встраивания кластеров *xyl/nah*-генов в разных местах «костяка». Плазмиды IncP-7 имеют общего предка, плазмиды образовались встройкой генов *ant/car* (*xyl*, *nah*) в один локус. Гены катаболизма устойчивых соединений у сфингомонад не образуют устойчивые кластеры и распределены между хромосомой/хромосомами и плазмидами внутри какого-либо штамма. Гены катаболизма актинобактерий – типичных обитателей почвы – также имеют мозаичную структуру.

АГРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ И ДОСТУПНОСТЬ НИКЕЛЯ РАСТЕНИЯМ ЗЕМЛЯНИКИ САДОВОЙ

В.В. Бобкова, С.Н. Коновалов

Всероссийский селекционно-технологический институт садоводства и питомниководства, Москва;
vstisp.agrochem@yandex.ru

Введение. Почва обладает буферной способностью по отношению к тяжелым металлам, а химические и физико-химические свойства почвы существенно влияют на процессы их поступления в растения. В некоторых почвах может происходить значительное накопление тяжелых металлов в растительной продукции даже при низком их содержании в почве – <ПДК [1]. По силе своего действия факторы, влияющие на поступление тяжелых металлов в растения, располагаются в следующем порядке [2]: концентрация ТМ в почве, рН почвы, ее гранулометрический состав, содержание органического вещества, емкость поглощения катионов. В процессе возделывания сельскохозяйственных культур данные показатели, зависящие в основном от химического, гранулометрического и минералогического состава, относительно стабильны, в отличие от таких динамичных агрофизических свойств, как плотность, твердость, структурное состояние, содержание кислорода в почве.

Экспериментальные данные о влиянии агрофизических свойств почвы на интенсивность накопления тяжелых металлов сельскохозяйственными растениями еще недостаточны для полного понимания этих процессов. Очевидно, что наиболее существенное воздействие агрофизических свойств будет проявляться при умеренном загрязнении почв тяжелыми металлами (на уровне ПДК или ниже). Дерново-подзолистые почвы, как правило, обладают невысоким уровнем плодородия и часто имеют недостаточно благоприятные для возделывания сельскохозяйственных культур агрофизические свойства, что отрицательно сказывается на развитии растений и агроэкологических показателях выращиваемой продукции. В современных промышленных интенсивных технологиях возделывания земляники садовой широко используют следующие агротехнические приемы: формирование технологических гряд, мульчирование их пленкой, фертигацию с внутрипочвенным капельным поливом, многострочные уплотненные схемы посадки растений на грядах. Применение этих технологий на дерново-подзолистых почвах в часто приводит к просадке и уплотнению почвы, снижению окислительно-восстановительного потенциала почвы, дефициту кислорода в почвенном воздухе корнеобитаемой зоны, что негативно сказывается на развитии растений земляники садовой и качестве ягод [3]. Можно предположить, что агрофизические свойства дерново-подзолистых почв в интенсивных технологиях возделывания заметно влияют на процессы аккумуляции растениями земляники садовой тяжелых металлов [4].

Объекты и методы. Изучалась зависимость накопления никеля в растениях земляники садовой от свойств почвы при ее возделывании по интенсивной технологии. Изучали влияние следующих почвенных характеристик: агрофизические (плотность почвы ненарушенного сложения, твердость, содержание в почвенном воздухе кислорода и углекислого газа), физико-химические (окислительно-восстановительный потенциал и кислотность) и химические (содержание элементов мине-

рального питания). Исследования проводили в 2015 г. в производственных условиях, на плодоносящих насаждениях земляники садовой Центра сохранения генофонда ФГБНУ ВСТИСП, расположенных в Ступинском районе Московской области. Земляника садовая (сорт Мармалада) возделывалась по интенсивной технологии с внутрипочвенным капельным поливом и фертигацией на грядах, мульчированных пленкой с 4-х строчной схемой посадки. Плантация заложена в 2012 г. Почва – дерново-подзолистая среднекультуренная среднесуглинистая на покровных суглинках. Исследования проводили в период плодоношения на 15 опытных площадках размером 2 м², расположенных на грядах с плодоносящими растениями и удаленных на расстоянии 10–50 м друг от друга в пределах общей площади насаждений 3,5 га. На каждой экспериментальной площадке определяли свойства почвы на глубине 10–20 см. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) почвы измеряли с помощью электродов платиновых высокотемпературных ЭПВ-1 в пятикратной повторности. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ,1. Регистрирующим прибором служил рН-метр-милливольтметр рН-410. Анализ содержания макрокомпонентов почвенного воздуха (кислород и углекислый газ) проводили с помощью портативного газоанализатора ПГА-7 для каждой площадки в пятикратной повторности. Плотность почвы ненарушенного сложения определяли с помощью бура Качинского объемом 100 см³ в пятикратной повторности. Твердость почвы (сопротивление пенетрации) определяли с помощью микропенетromетра МВ-2 в двадцатикратной повторности. Кроме того, с глубины 10–20 см отбирались смешанные образцы почвы для проведения химического анализа. Отбор проб почвы для проведения лабораторных исследований проводился по ГОСТ 28168-89. Помимо этого с площадок отбирали средние пробы ягод растений земляники на агрохимический анализ. Кислотность почвы рН_{KCl} измеряли иономером И-160МИ, щелочногидролизующий азот определяли по Корнфилду, подвижные фосфор и калий – по Кирсанову. Содержание никеля в почвенных и растительных образцах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Спектр 5-4». Анализ проводили в соответствии с «Методическими указаниями по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства, М., 1992». Содержание подвижного Ni в почве определяли после экстракции 1 М HNO₃. Статистическую обработку данных проводили на ПК с помощью программного пакета статистического анализа данных Microsoft Excel 2007.

Обсуждение результатов. Агрофизические, физико-химические и химические показатели пахотного горизонта дерново-подзолистой почвы под земляникой садовой в различной степени варьировали в пространстве по площади участка из-за слабой окультуренности почвы и особенностей технологии возделывания (табл. 1).

Содержание подвижного никеля в почве было в пределах 0,81–3,24 мг/кг. Варьирование содержания никеля в почве было выше по сравнению с варьированием его содержания в листьях и в ягодах (табл. 2).

Таблица 1. Варьирование показателей свойств дерново-подзолистой почвы под земляникой садовой

| Почвенные характеристики | Среднее значение | Коэффициент вариации, % |
|---|------------------|-------------------------|
| рН _{KCl} | 5,4 | 6,5 |
| Содержание подвижного фосфора (мг P ₂ O ₅ /100 г) | 25,0 | 16,4 |
| Содержание обменного калия (мг K ₂ O/100 г) | 26,3 | 15,3 |
| Содержание общего азота (мг N/100 г) | 8,12 | 17,8 |
| Содержание CO ₂ в почвенном воздухе (%) | 0,15 | 63,9 |
| Содержание O ₂ в почвенном воздухе (%) | 21,1 | 1,4 |
| Твердость почвы (кгс/см ²) | 12,5 | 33,5 |
| ОВП (мВ) | 355 | 25,4 |
| Плотность почвы (г/см ³) | 1,38 | 3,7 |

Таблица 2. Содержание никеля в почве, листьях и в ягодах земляники садовой в пересчете на сухой вес

| Почва | | Листья | | Плоды | |
|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|
| Среднее, мг/кг | Коэффициент вариации, % | Среднее, мг/кг | Коэффициент вариации, % | Среднее, мг/кг | Коэффициент вариации, % |
| 1,40 | 68,1 | 0,66 | 29,8 | 0,96 | 44,6 |

Таблица 3. Коэффициенты парной корреляции между содержанием никеля в листьях или плодах растений земляники садовой и показателями свойств почвы

| Свойства почв | Содержание ТМ | |
|---|---------------|----------|
| | в листьях | в ягодах |
| Содержание доступного Ni в почве (мг/кг) | -0,24 | 0,32 |
| Твердость почвы (кгс/см ²) | -0,54 | -0,14 |
| ОВП (мВ) | -0,51 | -0,20 |
| Содержание подвижного фосфора (мг P ₂ O ₅ /100 г) | -0,46 | -0,12 |
| Содержание обменного калия (мг K ₂ O/100 г) | -0,41 | -0,29 |
| pH _{KCl} | -0,34 | -0,18 |
| Содержание CO ₂ в почвенном воздухе (%) | 0,24 | 0,22 |
| Содержание O ₂ в почвенном воздухе (%) | 0,16 | 0,10 |
| Плотность почвы (г/см ³) | -0,03 | 0,30 |
| Содержание общего азота (мг N/100 г) | -0,03 | 0,34 |

Коэффициенты парной корреляции между показателями свойств почвы и содержанием Ni в листьях или плодах растений земляники приведены в табл. 3. Установлена слабая положительная корреляция между содержанием подвижного Ni в почве и его содержанием в плодах земляники, а также очень слабая отрицательная корреляция с его содержанием в листьях.

Аккумуляция никеля в листьях земляники садовой в большей степени зависит от свойств почв по сравнению с плодами. Наиболее тесная отрицательная корреляция установлена между накоплением никеля в листьях и твердостью почвы или ОВП, а также содержанием подвижного фосфора, обменного калия, солевым pH. Это подтверждает предположение о том, что при невысоком содержании тяжелых металлов в почве на величину их аккумуляции в растениях более существенное влияние оказывают различные свойства почвы.

По результатам измерений и анализов построены уравнения множественной линейной регрессионной зависимости величины содержания никеля в растениях земляники от показателей свойств почв.

Множественная линейная регрессионная зависимость содержания Ni в листьях земляники от свойств почвы описывается уравнением (1), а в плодах – уравнением (2):

$$Y_{\text{листья}} = -6,959 + 1,549a - 1,149b + 0,376c + 0,241d + 0,091e, \quad (1)$$

$$Y_{\text{плоды}} = -18,583 + 7,848a - 3,220b + 1,217c + 0,265d + 0,762e, \quad (2)$$

где y – содержание Ni в листьях, мг/100 г; a – плотность почвы, г/см³; b – содержание CO₂ в почвенном воздухе, %; c – pH_{KCl}; d – содержание O₂ в почвенном воздухе, %; e – содержание Ni в почве, мг/100 г; коэффициент детерминации $R^2 = 0,965$.

Из полученных данных следует, что при умеренном уровне содержания подвижного никеля в дерново-подзолистой почве его аккумуляция в листьях и плодах растений земляники садовой в первую очередь зависит от плотности почвы ненарушенного сложения и от содержания CO₂ в почвенном воздухе корнеобитаемого слоя.

Выводы. Таким образом, наряду с химическими и физико-химическими свойствами, роль агрофизических свойств дерново-подзолистой почвы в процессах аккумуляции никеля в растениях земляники садовой весьма значительна. Для снижения уровня аккумуляции никеля растениями земляники садовой из дерново-подзолистой почвы при интенсивной технологии возделывания с мульчированием гряд пленкой, а также с внутрипочвенным капельным поливом и фертигацией требуется оптимизация агрофизических свойств, воздушного и окислительно-восстановительного режимов почвы.

Литература

1. Головатый С.Е., Жигарев П.Ф., Панкратская Л.И. Поступление кадмия в сельскохозяйственные растения/ Агрохимия, 2000, №1. – С. 81-85.
2. Шильников И.А., Лебедева Л.А. и др. Факторы, влияющие на поступление тяжелых металлов в растения/ Агрохимия, 1994, №10. – С. 94-101.
3. Бобкова В.В., Коновалов С.Н. Зависимость аккумуляции тяжелых металлов растениями земляники от агрофизических свойств почв/ Мат. Всерос. науч. конф. (с межд. участ.) «Агрэкосистемы в естественных и регулируемых условиях: от теоретической модели к практике прецизионного управления», СПб, 21-23 сентября 2016 г. – СПб: ФГБНУ АФИ, 2016. – С. 161-166.
4. Коновалов С.Н., Бобкова В.В. Зависимость качества плодов земляники от агрофизических свойств дерново-подзолистой почвы/ Генетические основы селекции сельскохозяйственных культур: мат. межд. н.-практ. конф., посв. памяти Н.И. Савельева, 24-26 мая 2017 г. – Мичуринск-наукоград РФ. – С. 153-157.

БИОДЕГРАДАТИВНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ШТАММОВ-ДЕСТРУКТОРОВ ПОЛЛЮТАНТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ АНТРОПОГЕННЫХ ПОЧВ¹

О.В. Борзова* **, Т.В. Фунтикова*, В.Н. Поливцева*, Н.В. Присяжная*, И.Ф. Пунтус*,
Н.Е. Сузина*, Л.А. Головлёва* **, И.П. Соляникова*

*Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН, Пуццино;
oksana.borzova@inbox.ru

**Пуццинский государственный естественно-научный институт, Пуццино

В настоящее время загрязнение сырой нефтью и продуктами ее переработки стоит на втором месте по распространенности после радиоактивного. Далее следует загрязнение органическими поллютантами (фенолы, пестициды и др.).

Целью данной работы было выделение новых штаммов-деструкторов различных загрязнителей, в том числе фенола. Исследования проводили на 12 образцах почв, отобранных в различных регионах России (таблица). Из выделенных микроорганизмов составлена коллекция, состоящая из 76 штаммов. Для получения более разнообразной коллекции, в качестве субстрата применяли модельное соединение, используемое при исследованиях биodeградативного потенциала микроорганизмов – бензоат натрия (БН), который мало токсичен для микробных клеток при низких концентрациях в питательной среде. Из полученной коллекции были выделены 16 штаммов, способных расти как на агаризованной среде, так и в жидкой питательной среде Е-MSM с БН в качестве единственного источника углерода и энергии.

Были изучены также биodeградативные возможности 7 штаммов-нефтедеструкторов, выделенных ранее и отнесенных при идентификации к роду *Rhodococcus*. Эти микроорганизмы были проверены на способность расти на агаризованной питательной среде Е-MSM с добавлением 3-хлорбензоата (ЗХБК), 2-хлорбензоата и фенола (Ф). Были исследованы МАЛДИ-спектры всех 23 штаммов, выращенных на БН, ЗХБК, Ф и богатой агаризованной среде LB.

Установлено, что белковые профили значительно отличались у представителей различных таксономических групп. Штаммы-нефтедеструкторы рода *Rhodococcus* разлагали сырую нефть, дизельное топливо, некоторые из них утилизировали бензол и нафталин. Наиболее активные штаммы разлагали углеводороды нефти на 55–59%. Поведение клеток в присутствии компонентов нефти (бензола, толуола, нонана, декана, гексадекана) показало устойчивость бактерий к неблагоприятным условиям. Бактерии оказались более чувствительны к ароматическим растворителям, чем к алифатическим углеводородам. Фазово-контрастная микроскопия клеток родококков (B1, K2, T3-4 и F2-1), выращенных на богатой среде, показала их морфологическое сходство (рис. 1а, 2а). Значительное изменение в морфологии клеток показано для культуры *Rhodococcus* sp. B1 (рис. 1). Наиболее активный рост на всех компонентах нефти был характерен для штамма *Rhodococcus* sp. F2-1 (рис. 2). Большинство штаммов продуцировали биосурфактанты во время роста на гидрофобных субстратах.

Таким образом, исследованные в данной работе микроорганизмы были способны расти на питательных средах с добавлением различных токсикантов. Исходя из сделан вывод о том, что среди отобранных штаммов можно обнаружить новые биодеструкторы эффективные против опасных поллютантов.

Культуры, потенциальные деструкторы органических загрязнителей, способные расти на агаризованной или жидкой питательной среде с бензоатом натрия в качестве источника углерода и азота

| № п/п | Происхождение почвенных образцов | Агаризованная среда | Жидкая среда |
|---------------|---|---------------------|--------------|
| 1 | Вьетнам (ризосфера незагрязненной почвы) | 2 | 1 |
| 2 | Брянск (незагрязненная почва) | 2 | 1 |
| 3 | Почва рядом с нефтяным месторождением в Казахстане (НМК) Таур | 3 | 1 |
| 4 | НМК Арысум | 4 | 4 |
| 5 | НМК Кумколь | 3 | - |
| 6 | НМК Хайркелды | 2 | 1 |
| 7 | Саратов (Почва нефтеперерабатывающего завода (НПЗ), амбар 4) | 8 | 1 |
| 8 | Саратов (НПЗ, амбар 5) | 17 | 1 |
| 9 | Пуццино (ризосфера загрязненной нефтепродуктами почвы) | 11 | 3 |
| 10 | Пуццино (ризосфера незагрязненной почвы) | 9 | - |
| 11 | Пуццино (почва, загрязненная нефтепродуктами) | 11 | 1 |
| 12 | Пуццино (незагрязненная почва) | 4 | 2 |
| Итого: | | 76 | 16 |

¹ Работа поддержана грантом РФФИ 18-34-00964.

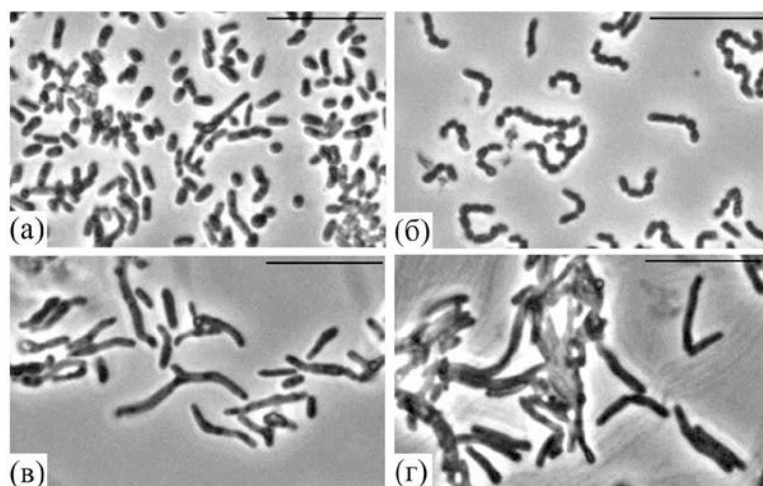


Рис. 1. Клетки *Rhodococcus* sp. B1, выращенные в богатой среде LB (а), или после инкубации в жидкой среде E-MSM с бензолом (б), нонаном (в), деканом (г). Фазово-контрастная микроскопия. Шкала: 10 мкм.

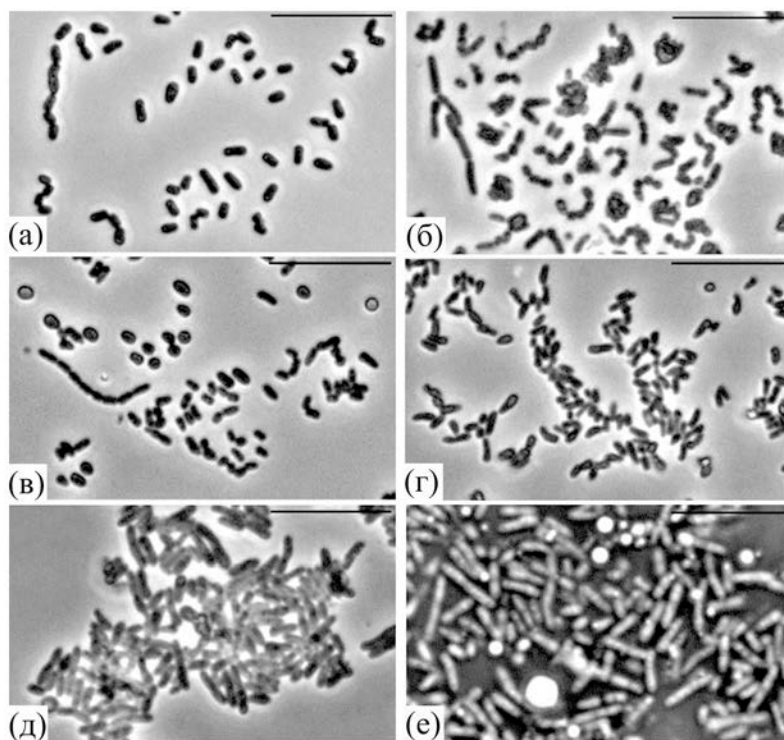


Рис. 2. Клетки *Rhodococcus* sp. F2-1, выращенные в жидкой среде LB (а), или после инкубации в жидкой среде E-MSM с бензолом (б), толуолом (в), нонаном (г), деканом (д), гексадеканом (е). Фазово-контрастная микроскопия. Шкала: 10 мкм.

СОРБЦИЯ МЫШЬЯКА И КАДМИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Е.А. Бочарникова

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино; mswk@rambler.ru

Промышленные отходы, сжигание мусора и использование минеральных удобрений являются основными источниками загрязнения окружающей среды кадмием. В Европе от 54 до 58% загрязнения кадмием сельскохозяйственных угодий приходится на долю фосфорных удобрений. Загрязнение почв мышьяком происходит в основном в результате сжигания угля на тепловых электростанциях, применения арсенатов в деревообрабатывающей промышленности и использования As-содержащих пестицидов. Мышьяк и кадмий являются высокоопасными химическими элементами, способными оказывать токсическое действие на растения, животных и человека, поэтому проблема снижения последствий техногенного воздействия на природные объекты и получения экологически чистой растениеводческой продукции весьма актуальна.

Дальнейшая миграция Cd и As, а также их поступление в растительные и животные организмы определяются свойствами почвы. Важнейшими факторами, влияющими на поведение тяжелых металлов в почвах, являются содержание почвенного органического вещества, pH почв и их минералогический состав. В настоящее время активно изучают процессы сорбции Cd и As оксидами металлов и самими металлами, поскольку основными реакционными центрами считают гидроксильные группы, формирующиеся на их поверхности. Большую роль в формировании сорбционных свойств почвы играют кремний-содержащие минералы, однако механизмы влияния растворимых соединений Si на миграцию и трансформацию соединений Cd и As в системе почва-растение изучены слабо, что создает трудности при разработке технологий по дезактивации этих загрязняющих веществ в почвах.

Целью наших исследований было изучение влияния растворимых соединений Si на сорбционную способность кварцевого песка, цеолита и диатомита по отношению к Cd и As.

Для получения изотерм сорбции навески сорбентов (0,5 г) помещали в пластиковые флаконы объемом 50 мл, заливали водным раствором, содержащим 0,067; 0,134; 0,267; 0,534 или 1,068 мМ As; либо 0,045; 0,089; 0,179; 0,357 и 0,714 мМ Cd (соотношение твердое вещество:раствор – 1:100). В растворы вносили монокремниевую кислоту в концентрации 0, 1 или 2 Ммоль. Во всех вариантах проводили выравнивание значений pH раствора, что позволило нивелировать действие данного фактора на сорбцию тяжелых металлов. Смеси встряхивали в течение 1 часа, полученную суспензию центрифугировали и определяли содержание Cd и As в растворах с использованием ICP-MS I Cap-Q (USA), а также содержание монокремниевой кислоты молибденово-кислым колориметрическим методом. Полученные результаты были оценены с применением уравнений изотерм адсорбции экспоненциального ($Y = Ae^{bx} + C$), полулогарифмического ($Y = A \ln(x) + C$) и линейного типов ($Y = Ax + C$). Для сравнения моделей использовали коэффициенты детерминации r^2 , также был проведен анализ полученных изотерм с помощью уравнений сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха.

Результаты исследований представлены на рис. 1 и 2. Сорбционная способность песка в водных системах без добавления монокремниевой кислоты была намного ниже, чем цеолита и диатомита. Сравнение классических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха показало, что изотермы сорбции в системах без добавления монокремниевой кислоты лучше описываются уравнением Фрейндлиха, чем Ленгмюра.

В присутствии монокремниевой кислоты сорбционная способность кварцевого песка, цеолита и диатомита как по отношению к Cd, так и As резко возросла, при этом концентрации монокремниевой кислоты в исходном и равновесном растворах различались незначительно. Изотермы адсорбции Cd лучше описывались линейной, а мышьяка - логарифмической функцией. С повышением концентрации монокремниевой кислоты в растворе сорбционная способность песка, диатомита и цеолита существенно увеличилась.

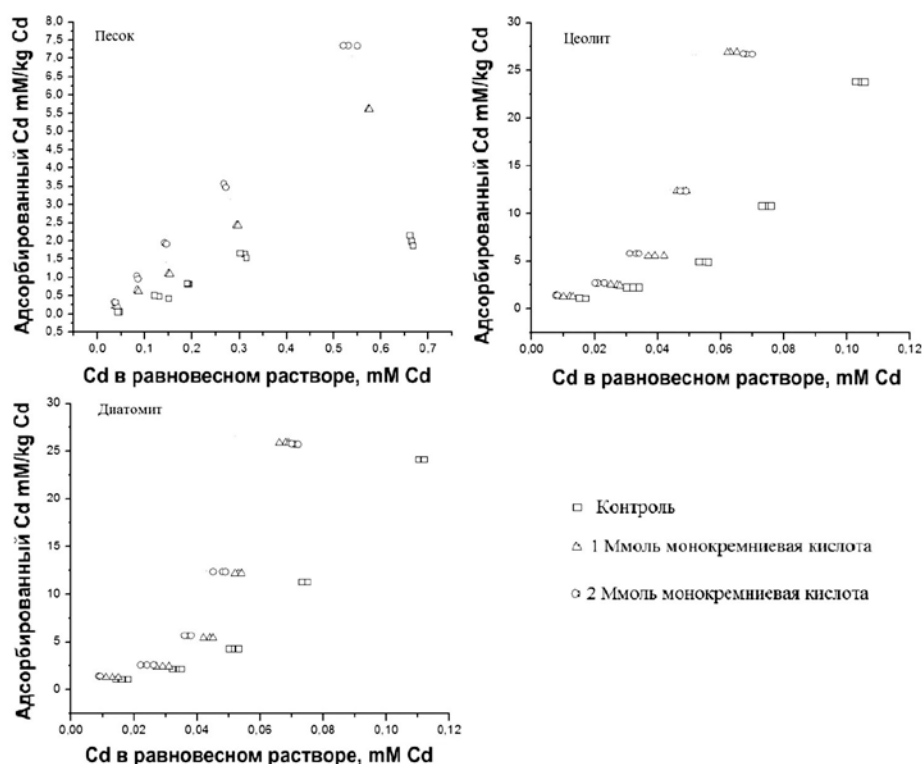


Рис. 1. Зависимость содержания кадмия адсорбированного кварцевым песком, цеолитом и диатомитом от его равновесной концентрации в почвенном растворе.

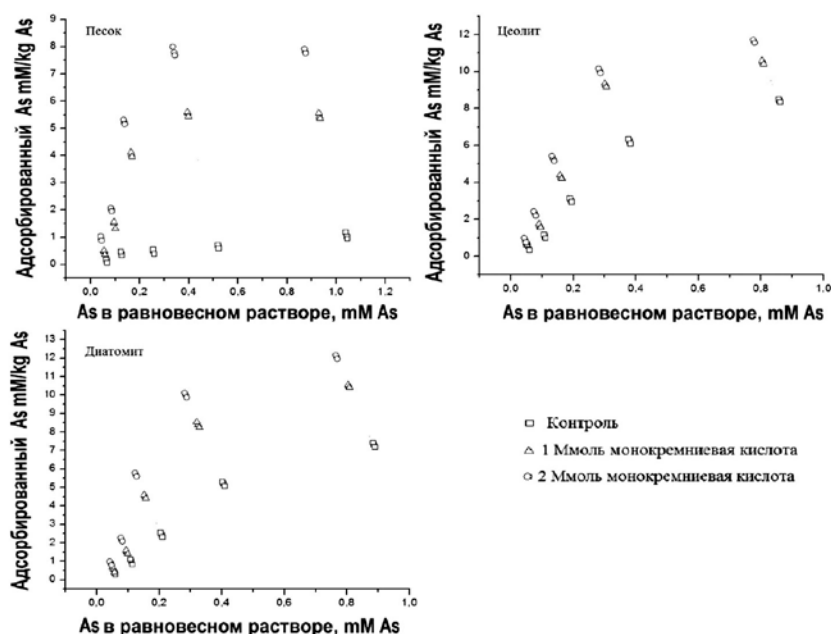


Рис. 2. Зависимость количества мышьяка, адсорбированного кварцевым песком, цеолитом и диатомитом от его равновесной концентрации в почвенном растворе.

Анализ изотерм сорбции с использованием как классических моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, так и простых моделей (экспоненциальной, полулогарифмической и линейной) позволил выявить изменение поверхностных свойств сорбентов под влиянием монокремниевой кислоты. Увеличение сорбционной способности песка, диатомита и цеолита, а также изменение модели, наиболее точно описывающей полученные изотермы сорбции при введении в систему монокремниевой кислоты, свидетельствуют о возможности прямого взаимодействия ионов Cd и As с монокремниевой кислотой. Известно, что продуктами реакции монокремниевой кислоты с металлами и металлоидами могут быть как комплексы, так и малорастворимые силикаты. Можно предположить существование двух механизмов, обуславливающих изменение сорбционных свойств изученных минералов. Монокремниевая кислота может реагировать с загрязняющими веществами в растворе с последующей сорбцией продуктов реакции на поверхности или в порах сорбентов. Во-вторых, монокремниевая кислота вначале может сорбироваться на поверхности минералов, после чего происходит взаимодействие загрязняющих веществ с сорбированной кремниевой кислотой. Оба процесса могут происходить в почве параллельно.

Выводы. 1. Монокремниевая кислота является неотъемлемым компонентом почвенного раствора, а ее концентрация в почве зависит от ее типа и растительности и имеет сезонную динамику, в результате чего в почве происходят сезонные изменения ее сорбционных свойств по отношению к загрязнителям.

2. Монокремниевая кислота может быть использована в технологиях детоксикации загрязненных почв на основе сорбентов природного происхождения для перевода мышьяка и кадмия в малоподвижные формы.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ СТИМУЛЯЦИИ РОСТА РАСТЕНИЙ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОЧВЫ КАДМИЕМ

Е.А. Бочарникова, В.Е. Остроумов, В.П. Шабает

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино; mswk@rambler.ru

В условиях нарастающего загрязнения почв тяжелыми металлами особую опасность представляет кадмий, который, обладая высокой биодоступностью и аккумулируясь в растениях, может вовлекаться в трофические цепи и негативно влиять на здоровье человека. Последнее десятилетие наблюдается возрастающий интерес к изучению влияния кремнийсодержащих соединений на поведение тяжелых металлов в системе почва–растение, а также к возможности повышения устойчивости культурных растений к токсическому действию тяжелых металлов. В работе рассматриваются результаты изучения влияния природного цеолита на поглощение кадмия растениями при загрязнении почвы.

В вегетационных опытах изучено влияние природного цеолита на рост и элементный состав растений ячменя при их выращивании на искусственно загрязненной Cd серой лесной почве. В почву на фоне NPK-удобрений вносили природный цеолит Хотынецкого месторождения.

Таблица 1. Влияние цеолита на массу растений ячменя (в фазе трубкования), выросшего в загрязненной кадмием почве

| Вариант | Сухое вещество, г/сосуд | | | | |
|-----------------|-------------------------|-------------|-----------------|-------------|----------------|
| | Листья | Стебли | Листья + стебли | Корни | Целое растение |
| Чистый контроль | 1,36 ± 0,15 | 0,63 ± 0,09 | 1,99 ± 0,30 | 0,26 ± 0,04 | 2,25 ± 0,25 |
| Cd | 1,18 ± 0,11 | 0,46 ± 0,07 | 1,64 ± 0,25 | 0,24 ± 0,02 | 1,88 ± 0,10 |
| Cd + цеолит | 1,42 ± 0,18 | 0,65 ± 0,12 | 2,07 ± 0,31 | 0,33 ± 0,03 | 2,40 ± 0,35 |

Примечание. Здесь (табл. 1) и в табл. 4 и 5 показаны средние значения из трех повторностей опыта ± отклонение от среднего.

Таблица 2. Масса растений ячменя и содержание Cd в растениях при полной спелости

| Вариант | Масса сухих растений, г/сосуд | | | | Содержание Cd в растениях, мг/кг сухой массы | | |
|-------------------|-------------------------------|--------|-------|----------------|--|--------|-------|
| | зерно | солома | корни | целое растение | зерно | солома | корни |
| Чистый контроль | 33,60 | 33,40 | 3,74 | 70,74 | н.о. | н.о. | следы |
| Cd | 25,91 | 29,89 | 3,67 | 59,67 | 2 | 18 | 143 |
| Cd + цеолит | 32,91 | 33,72 | 4,82 | 71,45 | 2 | 16 | 120 |
| HCP ₀₅ | 2,98 | 2,53 | 0,61 | 10,01 | 1,0 | 3,0 | 11,1 |

Таблица 3. Вынос биофильных элементов растениями ячменя в фазу полной спелости

| Вариант | Вынос элементов растениями | | | | | | | | |
|-----------------|----------------------------|------------|------|----|-------------|-------------|------------|-------------|------------|
| | N | P | K | Ca | Mg | Fe | Zn | Mn | Cu |
| | мг/сосуд | | | | | | | мкг/сосуд | |
| Зерно | | | | | | | | | |
| Чистый контроль | 534 | 138 | 188 | 17 | 6,7 | 2,2 | 1,9 | 739 | 269 |
| Cd | 435 | 114 | 195 | 10 | 5,2 | 2,2 | 1,4 | 518 | 207 |
| Cd + цеолит | 467 | 148 | 191 | 10 | 6,5 | 3,2 | 1,7 | 592 | 263 |
| Целое растение | | | | | | | | | |
| Чистый контроль | 707 | 157 | 1030 | 52 | 11,9 | 12,6 | 3,2 | 4577 | 622 |
| Cd | 594 | 139 | 838 | 49 | 10,0 | 11,4 | 3,1 | 3253 | 567 |
| Cd + цеолит | 668 | 173 | 848 | 50 | 12,8 | 15,6 | 4,0 | 4283 | 663 |

Примечание. Выделенные величины больше величин в варианте “Cd” при уровне значимости 5%.

Результаты экспериментов показали, что внесение в почву низких и средних доз цеолита (0,15 и 1,2% соответственно) устраняло фитотоксичность Cd и обеспечивало получение такой же биомассы растений, включая урожай зерна, что и на не загрязненной почве без цеолита (табл. 1, 2).

Устойчивость растений к токсическому действию Cd при внесении цеолита обусловлена повышенным ростом корней и улучшением минерального питания загрязненных металлом растений (табл. 3) без существенных изменений концентраций N, P, K, Ca и Mg, а также Fe и микроэлементов Zn, Mn и Cu в растениях ячменя, в том числе в зерне.

Наибольшие концентрации Cd обнаружены в корнях, наименьшие – в вегетативной массе растений и в зерне. При применении цеолита не происходило изменений содержания Cd в зерне и листьях в фазе трубкования растений, напротив, это показатель увеличился для корневой системы (табл. 2, 4).

Таблица 4. Содержание Cd в растениях ячменя в фазу трубкования. Опыт 1

| Вариант | Листья | Стебли | Корни |
|-----------------|--------|--------|----------|
| | мг/кг | | |
| Чистый контроль | н.о. | н.о. | следы |
| Cd | 7 ± 1 | 12 ± 2 | 45 ± 8 |
| Cd + цеолит | 8 ± 1 | 26 ± 6 | 270 ± 32 |

Таблица 5. Вынос Cd растениями ячменя в фазу трубкования. Опыт 1

| Вариант | Листья | Стебли | Листья+стебли | Корни | Все растение |
|-------------|-----------|--------|---------------|--------|--------------|
| | мкг/сосуд | | | | |
| Cd | 8 ± 1 | 6 ± 1 | 14 ± 4 | 11 ± 3 | 25 ± 7 |
| Cd + цеолит | 11 ± 2 | 15 ± 3 | 26 ± 5 | 73 ± 6 | 99 ± 17 |

Внесение низкой дозы цеолита увеличило вынос Cd вегетативной массой растений на ранней стадии их развития (трубкование) и, таким образом, усилило процесс фитоекстракции – очистки почвы от тяжелого металла (табл. 5).

Применение природного цеолита в низких дозах может быть перспективным для повышения эффективности фиторемедиации почв при загрязнении кадмием.

ИЗУЧЕНИЕ ФИТОТОКСИЧНОСТИ БУРЫХ ПОЛУПУСТЫННЫХ ПОЧВ КАЛМЫКИИ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЕПРОДУКТАМИ, В УСЛОВИЯХ ЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА¹

А.А. Булуктаев*, Ц.Д. Даваева, О.С. Сангаджиева**, Л.Х. Сангаджиева****

*Калмыцкий научный центр Российской академии наук, Элиста, Калмыкия; buluktaev89@mail.ru

**Калмыцкий государственный университет им. Б.Б. Городовикова, Элиста, Калмыкия;
shagan_d@mail.ru

Республика Калмыкия богата нефтяными месторождениями, и одной из ведущих отраслей ее народного хозяйства является нефтегазовая промышленность, что сопряжено с загрязнением окружающей среды нефтью и нефтепродуктами [1,2]. Практически все месторождения сосредоточены на территории Черных земель на бурых полупустынных почвах и их комплексах с солонцами, солончаками и песками различной степени закрепления, характеризующимися легким гранулометрическим составом и в большинстве случаев засолением.

Разными авторами установлено, что загрязнение почвы нефтью и нефтепродуктами приводит к замедлению роста и развития растений и почвенных водорослей и в конечной степени к снижению урожайности сельскохозяйственных культур [3–6]. Нефтепродукты токсичны для растений даже в относительно низких концентрациях [7,8]. Более того, даже сублетальные концентрации загрязнителя в значительной мере тормозят их рост. Полевые исследования показали негативное влияние нефти и нефтепродуктов на рост и развитие сельскохозяйственных растений Калмыкии, таких как житняк, коострец, ячмень, амарант [9,10].

Важным параметром нефтезагрязненных почв является их фитотоксичность по отношению к растениям. Цель данной работы состояла в изучении фитотоксичности бурых полупустынных почв Калмыкии при загрязнении нефтепродуктами в условиях лабораторного эксперимента.

Объект и методы. Эксперименты проводили на почвах, отобранных на территории Черноземельского района в заповеднике «Черные земли» с поверхностного слоя, без нарушения и перемешивания почвенных горизонтов. Отбор проб был проведен на целине, на фоновых участках, вдали от дорог и линий электропередач. Почва бурая полупустынная, супесчаная, практически незасоленная, реакция почвенного раствора щелочная. Почва была высушена и пропущена через сито, диаметром 3 мм. Исследуемые почвы помещали в вегетационные сосуды (по 5 кг на сухой вес), влажность почвы доведена до 60% от полной влагоемкости.

Заложена серия опытов с разными концентрациями нефтепродуктов в почве: 0; 2,5; 5,0; и 10% (на сухой вес). Почву загрязняли поверхностно, без перемешивания. В качестве загрязнителей использована: нефть, нефть с пластовой водой, мазут, бензин и керосин. В качестве тест-растения использован редис обыкновенный *Raphanus sativus*. На протяжении всего эксперимента поддерживали оптимальную влажность и температуру почвы, а также освещенность. Повторность в опыте трехкратная. Через 30 суток инкубирования почву перемешивали и определяли ее фитотоксичность. О фитотоксичности почв судили по изменению показателей прорастания семян фасоли (всхожесть и общая биомасса) и интенсивности начального роста проростков (длина корней и зеленых проростков). Для определения фитотоксичности почвы информативной величиной также является общая биомасса

Оценка токсичности почвы по влиянию органических токсикантов проводилась по таблице [11] с указанием пяти категорий (практически нетоксичные, мало, средне, опасно и высоко опасно токсичные при гибели семян 0–20, 20–40, 40–60, 60–80 и 80–100% соответственно)

Лабораторно-аналитические исследования выполнены с использованием общепринятых в биологии, экологии и почвоведении методов. Статистическую обработку данных проводили с помощью дисперсионного анализа с последующим определением средних величин и наименьшей существенной разности.

Результаты и обсуждение. Результаты определения фитотоксичности нефтезагрязненных почв представлены в таблице.

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-05-00916.

Фитотоксичность бурой полупустынной почвы, загрязненной разными дозами нефти и нефтепродуктов, оцененная по всхожести семян, длине побегов и корней проростков, а также общей массы проростков редиса

| Доза загрязнителя, % | Всхожесть, % | Длина побега, % | Длина корня, % | Общая биомасса, % |
|--|--------------|-----------------|----------------|-------------------|
| Моделирование загрязнения нефтью | | | | |
| 2,5 | 39 | 47 | 43 | 45 |
| 5,0 | 60 | 62 | 55 | 64 |
| 10,0 | 82 | 71 | 78 | 85 |
| <i>HCP₀₅</i> | 8 | 9 | 8 | 10 |
| Моделирование загрязнения смесью нефти с пластовой водой | | | | |
| 2,5 | 40 | 52 | 60 | 51 |
| 5,0 | 72 | 71 | 78 | 72 |
| 10,0 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| <i>HCP₀₅</i> | 11 | 10 | 12 | 11 |
| Моделирование загрязнения мазутом | | | | |
| 2,5 | 33 | -8 | -13 | 30 |
| 5,0 | 47 | 33 | 29 | 51 |
| 10,0 | 77 | 55 | 58 | 70 |
| <i>HCP₀₅</i> | 9 | 13 | 12 | 8 |
| Моделирование загрязнения бензином | | | | |
| 2,5 | 27 | 7 | 12 | 31 |
| 5,0 | 36 | 22 | 25 | 40 |
| 10,0 | 42 | 34 | 40 | 49 |
| <i>HCP₀₅</i> | 9 | 9 | 8 | 9 |
| Моделирование загрязнения керосином | | | | |
| 2,5 | 31 | 29 | 30 | 36 |
| 5,0 | 39 | 35 | 39 | 42 |
| 10,0 | 46 | 42 | 48 | 53 |
| <i>HCP₀₅</i> | 8 | 10 | 9 | 8 |

Исходя из полученных данных, следует, все показатели определения фитотоксичности с использованием редиса в качестве тест-растения обладают близкой чувствительностью по отношению к нефтяному загрязнению бурой полупустынной почвы. При этом наиболее сильное негативное действие на всхожесть, а также на рост и развитие проростков редиса оказывает нефть с пластовой водой. По этому показателю при концентрации 2,5 и 5% фитотоксичность почвы повысилась до среднего и высокого уровней, а при 10% нефти наблюдалась полная гибель семян редиса, что объясняется высокой минерализацией пластовой воды. Почва, загрязненная сырой нефтью и мазутом, проявляла близкое, но несколько более слабое токсическое действие на всхожесть и величину проростков редиса.

Загрязнение почв бензином и керосином, по сравнению с другими изученными нефтепродуктами, проявляют наименьшую фитотоксичность по отношению к тест-растению, что объясняется более быстрыми процессами самоочищения почвы от легких фракций нефти по сравнению с самой нефтью и ее тяжелыми фракциями (мазут). Через один месяц после загрязнения бензином и керосином в дозах 2,5 и 5% по показателям фитотоксичности эти почвы можно отнести к слабо загрязненным, тогда как после внесения 10% этих нефтепродуктов почва еще относилась к категории среднезагрязненной.

По влиянию нефтепродуктов на фитотоксичность бурых полупустынных почв можно построить следующий ряд: нефть с пластовой водой > нефть > мазут > керосин > бензин.

Выводы. Загрязнение бурых полупустынных почв нефтепродуктами, вне зависимости от их природы, оказывает негативное воздействие на рост и развитие растений. Во всех образцах происходит резкое ухудшение всхожести семян редиса, почвы характеризуются как сильно-деградированные. Даже незначительные концентрации вызывают полную или частичную гибель семян.

Кроме того, нефтепродукты нарушают рост растений, так длина побега и корней, как правило, уменьшается в прямой зависимости от концентрации загрязнителя, однако при концентрации мазута 2,5 % прослеживается незначительное увеличение длины побега и корня редиса.

Литература

- Сангаджиева Л. Х., Борликов Г. М., Сангаджиева О. С. Ландшафтно-геохимический анализ изменения природных сред в районах нефтедобычи (на примере Черных Земель Республики Калмыкия) // Известия вузов. Северо-Кавк. регион. Естест. науки. – 2005. – № 4. – С. 79-83.
- Даваева Ц. Д., Сангаджиева Л. Х., Бадмаева З. Б., Булуктаев А. А. Биоиндикация и мониторинг состояния нефтезагрязненных территорий Прикаспийской низменности. – Элиста: ЗАОр «НПП «Джангар». – 2014. – 152 с.

3. Киреева Н.А., Тарасенко Е.М., Бакаева М.Д. Детоксикация нефтезагрязненных почв под посевами люцерны (*Medicago sativa* L.) // *Агрохимия*. – 2004. – № 10. – С. 68-72.
4. Назарюк В.М., Кленова М.И., Калимуллина Ф.Р. Роль минерального питания в повышении продуктивности растений и регулировании пищевого режима почвы, загрязненной нефтью // *Агрохимия*. – 2007. – № 7. – С. 64-73.
5. Булуктаев А.А. Фитотоксичность и ферментативная активность почв Калмыкии при нефтяном загрязнении // *Юг России: экология, развитие*. – 2017. – № 4. – С. 147-156.
6. Околелова А.А., Мерзлякова А.С., Герман Н.В. Фитотоксичность нефтезагрязненных почв // *Естественно-гуманитарные исследования*. – 2014. – № 1 (3). – С. 26-31.
7. Adam G., Duncan H.J. Effect of diesel fuel on growth of selected plant species // *Environmental Geochemistry and Health*. – 1999. – № 21. – P. 353-357.
8. Ekundayo E.O., Emede T.O., Osayande D.I. Effects of crude oil spillage on growth and yield of maize (*Zea mays* L.) in soils of midwestern Nigeria // *Plant Foods for Human Nutrition*. – 2001. – № 56. – P. 313-324.
9. Булуктаев А.А., Сангаджиева Л.Х., Даваева Ц.Д. Изменение эколого-биологических свойств светло-каштановых почв Калмыкии при нефтяном загрязнении // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. – 2013. – № 1. – С. 102-107.
10. Сангаджиева Л.Х., Даваева Ц.Д., Булуктаев А.А. Влияние нефтяного загрязнения на фитотоксичность светло-каштановых почв Калмыкии // *Вестник Калмыцкого университета*. – 2013. – № 1. – С. 44-47.
11. Методика выполнения измерений всхожести семян и длины корней проростков высших растений для определения токсичности техногенно загрязненных почв // М-П-2006. Федеральный реестр (ФР.1.39.2006.02264).

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ОЧИСТКЕ ПОЧВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ РАЗНЫХ КЛАССОВ¹

Г.К. Васильева, В.С. Кондрашина, Е.Р. Стрижакова

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пуцзино;
gkvasilyeva@rambler.ru*

В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды становится все более актуальной. Насчитываются тысячи различных загрязнителей, большинство из которых аккумулируется в почве. Для нашей страны, и в частности Сибирского региона, весьма актуальна проблема локального загрязнения почв органическими загрязнителями, особенно в густонаселенных промышленных районах. Приоритетными почвенными поллютантами являются углеводороды нефти (УВН), загрязнение которыми наблюдается в местах нефтедобычи, транспорта и переработки нефти, а также в местах интенсивного использования нефтепродуктов. В настоящее время выявлено около 800 тыс. га нефтезагрязненных земель, официально нуждающихся в очистке [1]. К наиболее распространенным синтетическим загрязнителям органической природы относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), полихлорированные бифенилы (ПХБ), хлорфенолы, различные пестициды и др.

Все это обуславливает необходимость разработки эффективных и экономичных методов рекультивации загрязненных территорий. К настоящему времени накоплен большой опыт биорекультивации загрязненных земель, основанный на способности почвенной микрофлоры утилизировать разнообразные органические загрязнители. Однако, несмотря на экономические и экологические преимущества этого метода, выбор между сжиганием или захоронением на полигонах и биологической очисткой далеко не всегда делается в пользу последней. Причины ограниченного применения метода биоремедиации связаны с повышенной токсичностью почв, неблагоприятными климатическими и физико-химическими условиями, длительностью процесса и возможностью миграции поллютантов в грунтовые и поверхностные воды.

В ходе 30-летних исследований в ИФХиБПП РАН разработана концепция метода сорбционно-биологической очистки почв, которая заключается в дифференциальном подходе к рекультивации почвы в зависимости от качественного и количественного состава загрязнителей. При загрязнении почвы *деградационными загрязнителями* (нефть и нефтепродукты, нехлорированные и низко хлорированные поллютанты, включая часть пестицидов, фенолы, анилины, двух-трехядерные ПАУ и др.) предлагается проводить очистку почвы методом биоремедиации. При этом для *умеренно загрязненных почв* (до 500–10000 мг/кг в зависимости от поллютантов) можно использовать классический метод биоремедиации, основанный на приемах агрокультурации (вспашка, рыхление, увлажнение, внесение минеральных или органических удобрений) и при необходимости добавок биопрепаратов на основе микроорганизмов-деструкторов (МД).

¹ Работа поддержана грантом РФФИ № 16-05-00617а.

В случае *сильного загрязнения почв* деградируемыми поллютантами предлагается использовать метод сорбционной биоремедиации, который базируется на дополнительном внесении оптимальных доз натуральных сорбентов. Роль последних заключается в снижении токсичности почв по отношению к микроорганизмам и растениям за счет обратимой сорбции загрязнителей и их токсичных метаболитов, а также в улучшении структуры почв. Кроме того, сорбенты обеспечивают локализацию загрязнителей в очищаемом слое почвы, что при условии поверхностного загрязнения позволяет проводить очистку в условиях *in situ*, т.е. непосредственно на загрязненном участке, минуя наиболее дорогостоящие этапы по экскавации и транспортировке.

При загрязнении почв *стойкими органическими загрязнителями* предлагается применять комплексный подход. Некоторые из этих поллютантов представляют собой индивидуальные малодеградируемые соединения: высокохлорированные пестициды ДДТ, ГХЦГ, ГХБ, взрывчатое вещество 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ) и др. Микроорганизмы не способны использовать эти поллютанты в качестве единственных источников углерода и энергии, но могут медленно разлагать их в соокислительных условиях при росте на более деградируемых субстратах с аналогичной структурой. Однако большинство стойких органических загрязнителей представляет собой гетерогенные смеси, состоящие из деградируемых и малодеградируемых (высокостойких) компонентов – гомологов или конгенов. К ним относятся электрохимические жидкости (ПХБ) и продукты горения нехлорированных или хлорсодержащих органических веществ (ПАУ и диоксины соответственно). Рекультивацию почв, загрязненных стойкими поллютантами, можно также проводить с помощью сорбционной биоремедиации, которая обеспечивает ускоренное разложение части деградируемых загрязнителей и прочное связывание малодеградируемых поллютантов. Образование прочно связанных соединений может происходить двумя путями: 1) – частичная трансформация соединений с последующей полимеризацией и связыванием почвенным гумусом или сорбентом и 2) – образование прочных π - π -связей в нанопоровом пространстве углеродистых сорбентов (активированный уголь и биочар).

Далее будут приведены примеры наших исследований по применению комбинированного метода очистки почв, загрязненных химикатами разных классов.

Сорбционная биоремедиация нефтезагрязненных почв. Ярким примером очистки почвы от деградируемых поллютантов является сорбционная биоремедиация почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Эти поллютанты на 80–90% состоят из углеводородов нефти (УВН), большинство из которых относится к деградируемым соединениям. УВН-утилизирующие микроорганизмы распространены практически повсеместно, и в случае нефтяного загрязнения при определенных условиях (температура 10–35°C, достаточная увлажненность почвы, pH в интервале 5,5–7,5, аэрация, наличие необходимых биогенных элементов) начинается процесс самоочищения почв. Для ускорения этого процесса используют приемы биоремедиации. Однако, при повышенной концентрации УВН (> 4–5 масс. %) происходит ингибирование нефтедеструкторов, как аборигенных, так и инокулированных, и процесс тормозится.

В ходе многолетних экспериментов, проводимых на примере трех типов почв (серая лесная, аллювиальная луговая и чернозем выщелоченный), загрязненных нефтью, отработанным моторным маслом и дизельным топливом в дозах 1–15 масс. %, установлено следующее. Натуральные сорбенты (углеродистые - активированный уголь и биочар; органические - торф, древесные опилки, СпиллСорб, растительные остатки; минеральные - карбоксил, цеолит, каолинит, вермикулит, диатомит), внесенные в оптимальных дозах, способны существенно ускорять процесс биоремедиации. При повышенном или застарелом загрязнении, когда микрофлора почв угнетена, положительную роль может сыграть внесение микробных биопрепаратов на основе нефтедеструкторов - Родэр, Деворойл, Микробак и др. Механизм положительного действия сорбентов связан со снижением токсичности и гидрофобности почв, а также с улучшением их структуры (рис. 1).

При правильном подборе формы и дозы сорбентов можно существенно ускорить процесс биоремедиации нефтезагрязненных почв и одновременно минимизировать вымывание токсикантов в грунтовые и поверхностные воды [2-4]. Недавние исследования показали, что в присутствии сорбентов не происходит значительного накопления углеводородов, включая канцерогенные компоненты в виде ПАУ, включая бенз(а)пирен.

Проведенные технико-экономические расчеты показывают, что стоимость биоремедиации нефтезагрязненных почв *in situ* на порядок ниже по сравнению с наиболее часто используемым физическим методом рекультивации путем замены загрязненного слоя чистым грунтом с последующей утилизацией экскавированной почвы силами специализированных организаций, которая колеблется в пределах от 10 до 62 млн. руб./га. Однако применение классического метода биоремедиации не всегда эффективно. Стоимость сорбционно-биологического метода в два-три раза превышает стоимость биологической очистки и колеблется в пределах от 6 до 35 млн. руб./га в зависимости от сорбента. Таким образом, в большинстве случаев его применение экономически оправдано. Метод может быть исполь-

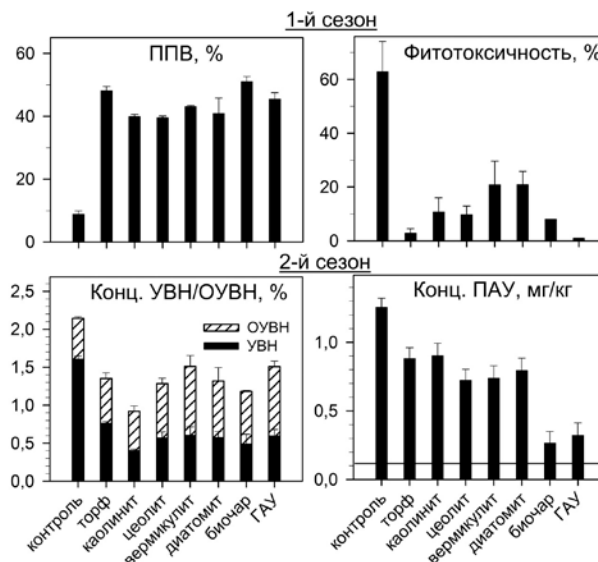


Рис. 1. Влияние оптимальных доз натуральных сорбентов на ППВ и фитотоксичность нефтезагрязненной серой лесной почвы, определенных в середине 1-го сезона биоремедиации, а также остаточные концентрации УВН и их продуктов окисления (ОУВН) и ПАУ в середине 2-го сезона очистки.

зован как для ликвидации последствий аварийных разливов, так и для рекультивации хронически загрязненных почв.

Сорбционная биоремедиация почв, загрязненных синтетическими деградируемыми химикатами. Значительная часть синтетических веществ относится к деградируемым соединениям. В частности пестициды так называемого второго поколения, для которых важным условием использования является их способность разлагаться в почве. Примером таких соединений может служить гербицид пропанид (I), который до конца 1980-х годов широко использовался при выращивании риса и хлопка, и до сих применяется в ряде стран. Это соединение способно легко разлагаться многими почвенными микроорганизмами, однако при этом образуются более стойкий продукт – 3,4-дихлоранилин (ДХА) (II). В результате совместных исследований с ИНМИ АН удалось выделить ряд бактериальных штаммов, способных расти на среде с ДХА в качестве единственных источников углерода и энергии. Однако минимальная нетоксичная концентрация этого субстрата в среде не превышает 50–150 мг/л, что объясняется образованием высокотоксичного метаболита – 4,5-дихлорпирокатехина (III) (рис. 2). Доказано широкое распространение микроорганизмов-деструкторов хлоранилинов в местах применения пестицидов – производных ДХА. Тем не менее, в донных отложениях природных водоемов, куда сбрасывались сточные воды с рисовых чеков и хлопковых полей, наблюдалось накопление остатков ДХА, что и послужило причиной запрета пропанида и ряда других производных ДХА на использование в растениеводстве в нашей стране.

Для ликвидации аварийной ситуации по утечке 17 тон пропанида на с/х аэродроме был применен сорбционно-биологический метод. В сильно загрязненных почвах внесение гранулированного активированного угля (ГАУ) резко повысило активность инокулированных МД за счет снижения токсичности почвы и ускорило разложение ДХА (рис. 2). Доказана микробная доступность сорбированного ДХА [5,6].

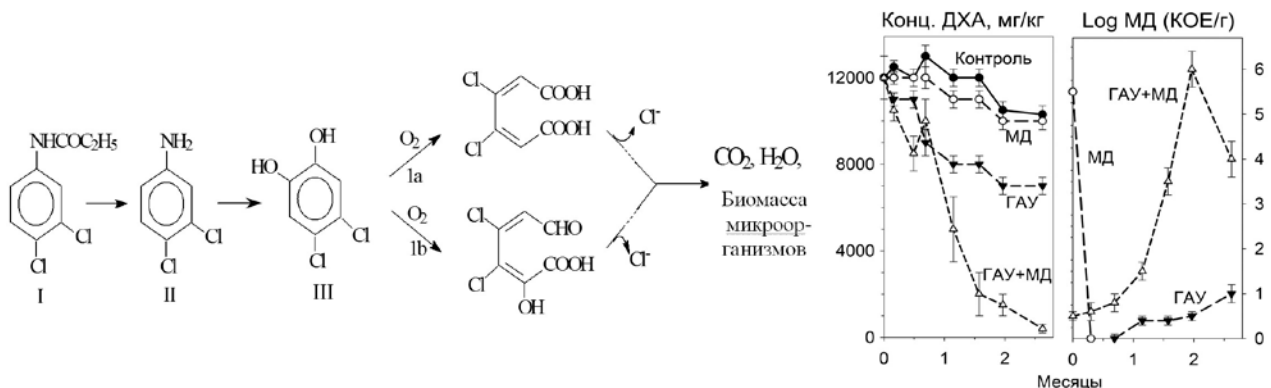


Рис. 2. Схема микробной трансформации пропанида и ДХА разными бактериальными штаммами и влияние ГАУ совместно с *Pseudomonas diminuta* ИНМИ КС (ГА+МД) и раздельно (ГАУ или МД) на динамику разложения ДХА в почве.

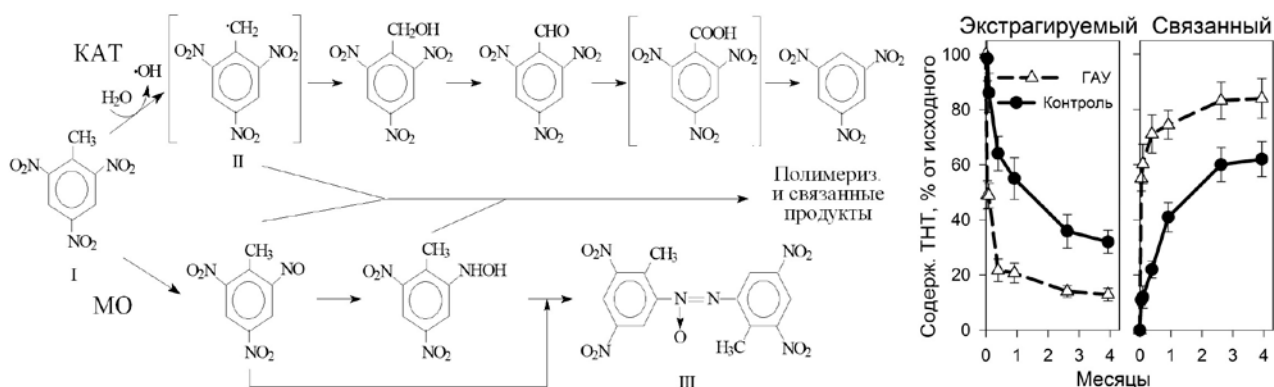


Рис. 3. Предполагаемая схема трансформации и связывания ТНТ в почве в присутствии ГАУ, а также влияние ГАУ на динамику снижения концентрации 14С-соединений, экстрагируемых и связанных почвенным матриксом, после внесения 14С-ТНТ в почву.

Сорбционная биоремедиация почв, загрязненных стойкими органическими загрязнителями. Примером таких загрязнителей является взрывчатое вещество 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ). В окрестностях военного завода в шт. Небраска (США) со времен 2-й мировой войны и вплоть до 1990-х годов сохранялись почвы, загрязненные ТНТ и продуктами его трансформации. Показано, что внесение ГАУ ускоряет очистку почв, загрязненных высокими дозами ТНТ (500–2000 мг/кг), установлен механизм действия сорбента. Под действием ряда почвенных микроорганизмов ТНТ восстанавливается до производного гидросиламина, который взаимодействует с бензильным производным ТНТ, образуя нетоксичных полимерных соединений, связанных почвенно-угольным матриксом (рис. 3). В контрольной почве продукты микробного окисления ТНТ конденсируются с образованием токсичного продукта – тетранитро-диметил-азоксибензола (III) [7,8].

Другим примером высокостойких органических загрязнителей являются ПХБ, которые до 1990 г. в огромных количествах использовались в качестве диэлектриков в электрохимической промышленности. Вследствие их высокой персистентности и токсичности до сих пор в некоторых местах производства и использования электрохимического оборудования сохраняются высокие уровни загрязнения почв, в сотни и тысячи раз превышающие ПДК [9]. В наших экспериментах установлено, что в ходе биоремедиации почвы, исторически загрязненной ПХБ (завод «Конденсатор» в г. Серпухов), в присутствии ГАУ происходит разложение низкохлорированных (три- и частично тетра-хлорированных) конгенов ПХБ и одновременно становится малодоступной значительная часть конгенов ПХБ с четырьмя-семью атомами хлора в результате прочного связывания планарных конгенов в нанопоровом пространстве ГАУ. При этом параллельно происходит каталитическое дехлорирование высокохлорированных конгенов на поверхности частиц ГАУ. В итоге внесение ГАУ в ПХБ-загрязненную почву обеспечивает резкое снижение токсичности загрязненных почв и миграции токсиантов в сопредельные среды на срок не менее чем до трех-шести лет (рис. 4) [10].

Выводы. Таким образом, доказана эффективность сорбционно-биологического метода очистки почв, загрязненных различными поллютантами органической природы. Метод может быть эффективным как для ликвидации аварийных загрязнений, так и в случае необходимости очистки хронически загрязненных почв.

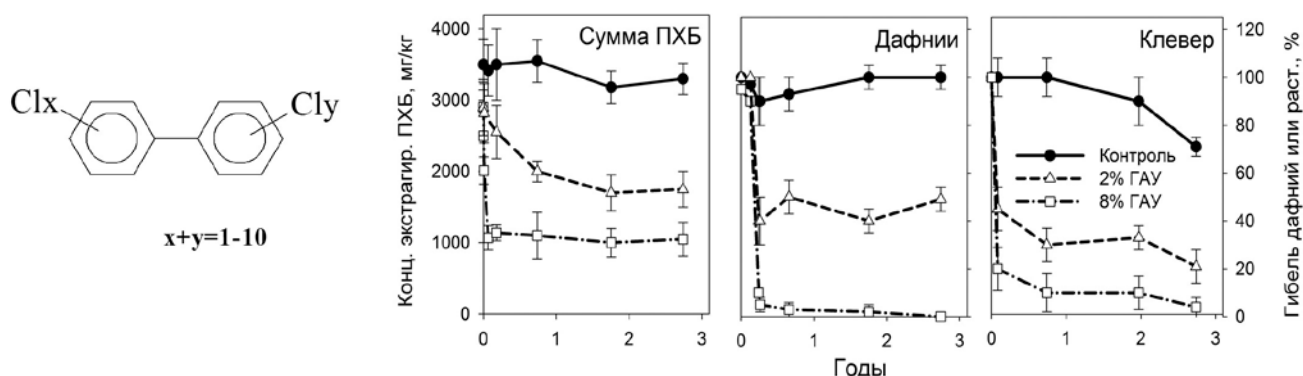


Рис. 4. Влияние 2-х доз ГАУ на динамику снижения концентрации суммы экстрагируемых хлороформом ПХБ, а также на динамику био- и фитотоксичности, оцененной по смертности дафний и биомассе клевера.

Литература

1. Государственный доклад Мин. Природы РФ «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 г.» – М.: Минприроды России, 2016 г.
2. Васильева Г.К. и др. Технология комбинированной физико-биологической очистки почв от нефти и нефтепродуктов // Росс. хим. Журнал. 2013, №1. С. 97-104.
3. Яценко В.С. и др. Способ снижения экологических рисков при проведении ин ситу биоремедиации нефтезагрязненных почв // Проблемы анализа риска. 2014. №5. С.1-17
4. Semenyuk N.N. et al. Effect of activated charcoal on bioremediation of diesel fuel contaminated soil // Microbiology. 2014. V. 83, №5. P. 589–598.
5. Бахаева Л.П. и др. Микробное разложение 3,4-дихлоранилина, сорбированного активированным углем // Микробиология. 2001. Т. 70, №3. С. 277-284.
6. Васильева Г.К. и др. Разработка микробиологического способа очистки почвы от загрязнения пропандом и 3,4-дихлоранилином // Микробиология. 1994. Т. 63, №1. С. 129-144.
7. Vasilyeva G.K. et al. Potential of activated carbon to decrease 2,4,6-trinitrotoluene toxicity and accelerate soil decontamination // Environ. J Toxicol. Chem. 2001. V. 20, №5. P. 965-971.
8. Vasilyeva G.K. et al. Catalytic oxidation of TNT adsorbed by activated carbon // Chemosphere. 2002. V. 47. P. 311-317.
9. Васильева Г.К., Стрижакова Е.Р. Биоремедиация почв и седиментов, загрязненных полихлорированными бифенилами (обзор) // Микробиология. 2007. Т. 74, №6. С. 639-653.
10. Vasilyeva G.K. et al. Dynamics of PCB removal and detoxification in historically contaminated soils amended with activated carbon // Environ. Pollut. 2010. V. 158, №3. P. 770-777.

**НАКОПЛЕНИЕ ⁹⁰Sr В ТРАВСТОЕ НИЗИННОГО ЛУГА
ПРИ ПРОВЕДЕНИИ АГРОТЕХНИЧЕСКИХ МЕРОПРИЯТИЙ**

И.В. Гешель, Д.В. Крыленкин, Д.Н. Курбаков

ВНИИРАЭ, Обнинск Калужской области; igeshel@yandex.ru

На радиоактивно загрязненных территориях луговые экосистемы характеризуются интенсивными процессами миграции радионуклидов и их накоплением в травостое. Проведение коренного улучшения лугов является эффективным приемом, обеспечивающим производство продукции животноводства, соответствующей санитарно-гигиеническим нормативам.

Целью данной работы являлась оценка эффективности агрохимических и агротехнических мероприятий по улучшению естественного малопродуктивного влажного низинного луга на снижение перехода ⁹⁰Sr в травостой многолетних сеяных трав.

Стационарный полевой эксперимент проводился на участке, расположенном на низинном лугу с болотистой торфянисто-глеевой почвой с высокой гидролитической кислотностью (12–15 мэкв/100 г почвы) и низкой насыщенностью основаниями. Почва имеет специфический профиль: на глубине 8–14 см залегает торфяник, который представляет собой слабо разложившиеся органические остатки с содержанием гумуса более 10%.

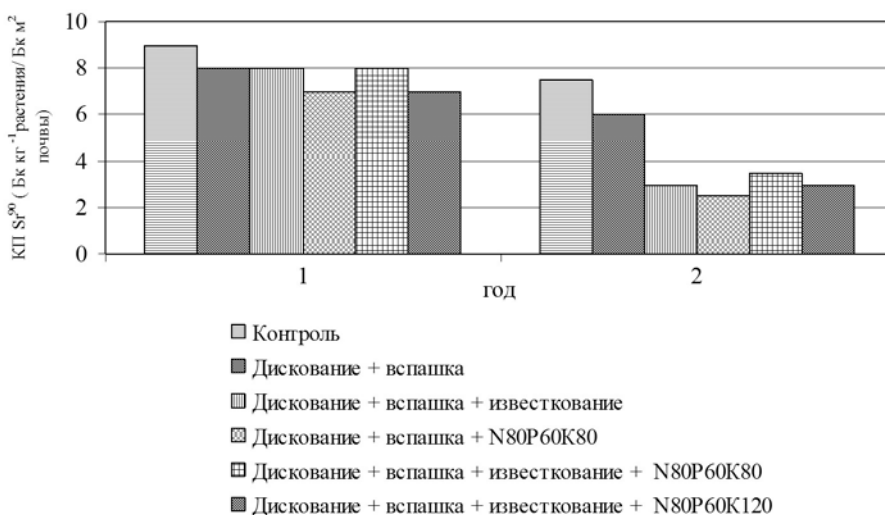
Почва опытного участка имела следующие агрохимические показатели: рН 4,8; содержание гумуса 10,0%; степень насыщенности основаниями 39,4%; содержание обменных Са и Mg – 0,76 и 0,12 ммоль/кг соответственно; доступного фосфора – 9,9 мг P₂O₅/кг; обменного калия – 32,9 мг K₂O/кг.

Основные агрохимические показатели почвы определяли по общепринятым методикам: гумус по Тюрину, рН – потенциометрическим методом, содержание обменного фосфора и калия – по Кирсанову, кальция и магния – методом атомно-адсорбционной спектрофотометрии [1]. Радиометрическое выделение Sr⁹⁰ проводили по стандартной методике ЦИНАО (1985 г.) с окончанием на α-β счетчике «Canberra-2400». Ошибка измерения составляла ±10%.

Плотность загрязнения кормовых угодий по ⁹⁰Sr составляла 16 кБк/м². Площадь делянок – 3,5×5 м², повторность – четырехкратная. Были заложены следующие варианты опыта:

- 1 - контроль без обработки;
- 2 - дискование + вспашка;
- 3 - дискование + вспашка + известкование;
- 4 - дискование + вспашка + N₈₀P₆₀K₈₀;
- 5 - дискование + вспашка + известкование + N₈₀P₆₀K₈₀;
- 6 - дискование + вспашка + известкование + N₈₀P₆₀K₁₂₀.

Агромелиоранты применяли в виде следующих соединений: нитрат аммония (34% N), двойной суперфосфат (46% P₂O₅), КСl (60% K₂O), доломитовая мука (60–65% CaO, 35–40% MgO). Почву засеивали смесью трав следующего состава: тимофеевка луговая (10 кг/га), овсяница луговая (12 кг/га) и коострец безостый (10 кг/га).



Влияние различных приемов коренного улучшения на КП ^{90}Sr в травостой.

Для количественной оценки поступления радионуклида в растения рассчитывали коэффициент перехода (Кп), равный отношению содержания Sr^{90} в единице массы растения (Бк/кг) к плотности радиоактивного загрязнения почвы (кБк/м²).

В результате проведенного эксперимента было выявлено, что в зависимости от различного сочетания агротехнических приемов, а так же форм и видов удобрений произошло изменение агрохимических показателей. В конце эксперимента рН почвы повысился с 4,75 до 5,85. Наибольшее повышение рН наблюдалось при известковании почвы в сочетании с минеральными удобрениями.

Внесение удобрений в сочетании с известкованием привело также к увеличению ЕКО в 1,3 раза по сравнению с дискованием и вспашкой без внесения удобрений.

Так же наблюдалось увеличение содержания подвижного фосфора и калия во всех вариантах, с максимумом при известковании в сочетании с минеральными удобрениями (в 2,3 и 2,6 раза соответственно).

На рисунке показано влияние различных приемов коренного улучшения почвы на коэффициент поступления ^{90}Sr в травостой. Дискование и вспашка являются одним из основных приемов, способствующих снижению коэффициента перехода радионуклида из почвы в растения. Это связано преимущественно с тем, что основная доля ^{90}Sr (65,4–90,7% от общего запаса) находится в верхнем десятисантиметровом слое почвы, а после обработки он перераспределяется по всему 30-сантиметровому слою. Кроме того, перемешивание верхнего гумусного горизонта с нижележащим минеральным слоем привело к снижению кислотности почвы и, как следствие, к уменьшению подвижности ^{90}Sr .

В первый год применение агротехнических приемов привело к снижению Кп ^{90}Sr в растения в 1,1 раза, а во второй год – в 1,25 раза по сравнению с контролем, что указывает на постепенное увеличение прочности сорбции ^{90}Sr почвой.

Внесение известковых удобрений в почву и посев многолетних трав так же является эффективным способом снижения поступления ^{90}Sr в травостой сенокосов и пастбищ.

Отмечается тенденция в сторону уменьшения коэффициента перехода ^{90}Sr в растения при использовании полных минеральных удобрений: в первый год – 1,15 раза, во второй – 2,9 раза, по сравнению с механической обработкой почвы, но без удобрений. Ко второму году внесение удобрений на фоне известкования привело к снижению коэффициента перехода радиостронция в травостой в 1,7 раза по сравнению с одними агротехническими приемами, а внесение повышенных доз калийных удобрений – в 2,0 раза. Применение всех приемов почвоулучшения позволило через два года снизить коэффициент перехода стронция в растения в 3,0 раза.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что коренное улучшение естественных лугов, включающее комплекс агротехнических и агрохимических технологий, является эффективным приемом снижения перехода ^{90}Sr в травостой с максимальным проявлением эффекта на второй год.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЧВЫ И ЕЕ ПЛОДОРОДИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИОЧАРА, ПОЛУЧЕННОГО ПУТЕМ ПИРОЛИЗА ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД¹ А.В. Даньшина* **, Е.Р. Стрижакова*, Г.К. Васильева* **

¹ Работа выполнена при поддержке компании ООО «Активил», а также гранта РФФИ №16-05-00617.

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино;
gkvasilyeva@rambler.ru

**Пуцинский государственный естественнонаучный институт, Пушкино

Введение. В настоящее время во всем мире существует серьезная проблема утилизации осадков сточных вод, объем которых неуклонно растет. Только на московских очистных сооружениях в процессе очистки городских стоков ежегодно образуется около 9 млн. м³ жидких осадков, требующих переработки и обезвреживания [1]. Проблема осадка сточных вод состоит не только в высоких темпах образования, но также в высокой концентрации тяжелых металлов и патогенов. В настоящее время осадок либо вывозится для депонирования на иловых картах, либо полностью сжигается в печах с кипящим слоем. Утилизация полученной золы без вреда для окружающей среды весьма проблематична.

Компания «Активил» разработала подходы к производству биочара (биококкс) из осадка сточных вод в реакторе на основе многоподовой пиролизной печи. Его элементный состав: 35% С, 2% N, 15% P₂O₅, 8,5% CaO, 2,7% MgO, 1,3% Al₂O₃, 4,6% Fe₂O₃, а общее содержание тяжелых металлов (преимущественно Zn > Cu > Cr > Pb) < 0,35% [2]. Имеются первые результаты, указывающие на положительное влияние биочаров различного происхождения, и в частности на основе сточных вод, на агрохимические свойства почв и их плодородие [3]. Однако в случае биочара из сточных вод, существует вероятность накопления тяжелых металлов в почве и растениях. *Основной целью* данной работы было изучение влияния биококкса на содержание в почве доступных биогенных элементов и рост растений, а также на накопление в почве и растениях тяжелых металлов.

Объекты и методы. Эксперименты проводили на двух типах почв: серой лесной и аллювиально-луговой, отобранных из верхнего горизонта (20 см) залуженных участков и просеянных через односантиметровую сетку, затем через миллиметровое сито. В экспериментах использовали сорбент-мелиорант «биококкс» (БК) компании ООО «Активил» (получен путем пиролиза на специальной установке при 700°C) после его дробления (фракция 2–5 мм). Почву с добавками БК в количествах 0, 1, 2, 5 и 10% инкубировали в вегетационных сосудах, которые засеивали райграсом пастбищным (*Lolium perenne*). Растения выращивали в условиях оранжереи, периодически увлажняя дистиллированной водой. Через 4 месяца зеленую часть райграса срезали, а корни извлекали из почвы, промывали, высушивали и взвешивали. Затем в растениях определяли содержание тяжелых металлов (свинца и цинка), а почву анализировали на содержание доступных форм тяжелых металлов в ацетатно-аммонийной вытяжке по методу, описанному в [4]. Кроме того в почвах определяли pH и содержание суммарного азота, доступного фосфора и обменного калия по стандартным методикам [5]. Анализы почв выполнены в ЦКП ИФХиБПП РАН.

Результаты и обсуждение. Установлено, что при внесении БК в дозах от 1 до 10% почти пропорционально повышается pH обеих почв, максимально на 0,5–0,6 единиц (рис. 1). Показано также, что в присутствии БК пропорционально дозе повышается содержание биогенных элементов. При внесении 10% БК содержание доступных форм азота в обеих почвах повышается почти вдвое, доступного фосфора – в 4–15 раз, а обменного калия – в 3–6 раз (в пересчете на P₂O₅ и K₂O) в зависимости от почвы. При этом, для создания высокого уровня обеспеченности фосфором и калием в обедненной биогенными элементами Сл почве достаточно внесения всего 1 и 4% БК соответственно.

Всхожесть семян райграса во всех сосудах колебалась в пределах 90–95% независимо от почвы и дозы БК. Однако внесение БК оказало положительное влияние на рост райграса в обеих почвах. При

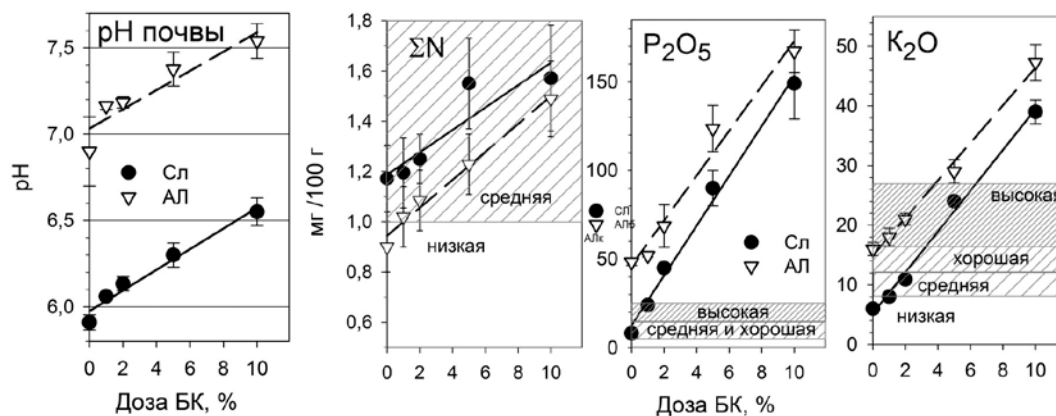


Рис. 1. Влияние дозы БК на pH СЛ и АЛ почв, а также содержание в них суммарного азота, доступного фосфора и обменного калия. Точками показаны полученные результаты, а прямыми – регрессионные зависимости содержания азота от дозы БК. Штриховкой обозначены интервалы разного уровня обеспеченности почв биогенными элементами по Кирсанову.

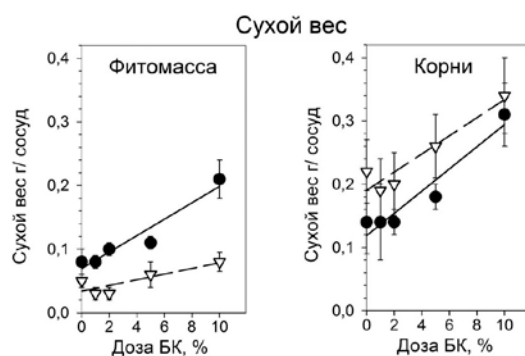


Рис. 2. Влияние дозы БК на сухой вес фитомассы и корней райграса, выращенного в СЛ и АЛ почвах. Легенда та же, что и на рис. 1.

этом в присутствии 10% БК в более обеспеченной азотом (благодаря подкормке мочевиной) Сл почве сухая биомасса вегетативной части райграса повысилась на 180%, а корней – на 140%. В менее обеспеченной азотом АЛ почве эти же показатели повысились на 60 и 90% соответственно (рис. 2).

Внесение БК в АЛ почву привело к незначительному повышению доступных форм тяжелых металлов – максимально на 10–20%, а в Сл почве повысилось (максимально на 42%) только содержание доступного свинца, тогда как достоверного повышения содержания доступного цинка не наблюдалось. При этом содержание доступных форм свинца и цинка в почве оставалось в пределах их ПДК: менее 6 и 23 мг/кг соответственно (рис. 3).

В растениях райграса, выращенных в контрольных вариантах, наблюдалось накопление тяжелых металлов. При этом накопление свинца в вегетативной части и корнях растений, выращенных в СЛ почве, было в полтора-два раза выше по сравнению с АЛ почвой. На этом фоне внесение БК лишь немного повышало концентрацию свинца в зеленой массе растений (максимум на 10%), тогда как содержание свинца в корнях растений даже несколько снижалось. Для цинка аналогичная картина наблюдалась только для биомассы корней, тогда как в зеленой массе райграса его накопление было низким, а накопление цинка в фитомассе (максимум в два раза) наблюдалось лишь в СЛ почве.

Можно предположить, что более сильная аккумуляция свинца в растениях райграса в СЛ почве объясняется ее пониженной кислотностью по сравнению с нейтральной АЛ почвой, а также более интенсивным ростом растений в СЛ почве, которая подкармливалась азотом. Причиной незначительного повышения содержания доступного свинца и цинка в почвах в присутствии БК является заметное подщелачивание почвы за счет нейтрализующего действия щелочных и щелочноземельных металлов, присутствующих в БК. Это обеспечивает снижение подвижности свинца в почве и его поступления в

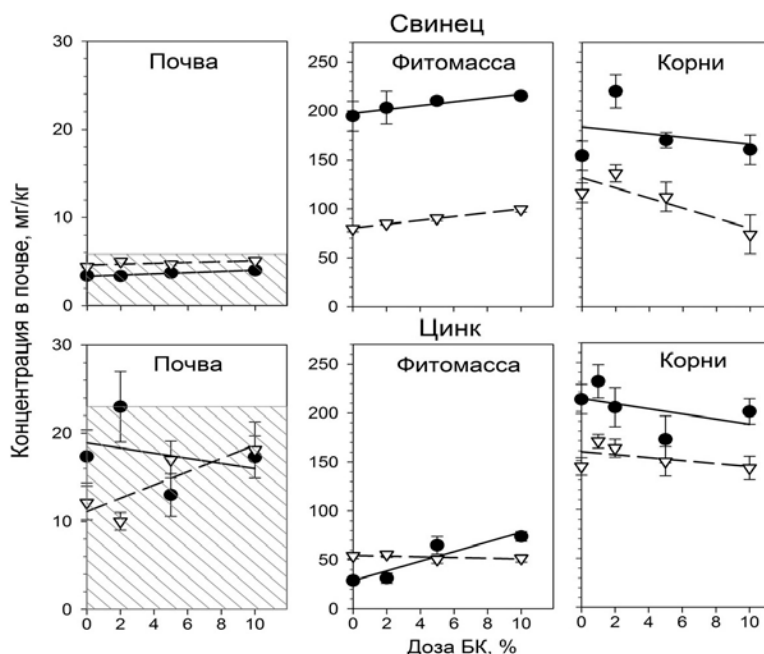


Рис. 3. Влияние дозы БК на содержание подвижных форм свинца и цинка в почве, а также их содержание в фитомассе и корнях райграса, выращенного в этих почвах. На графике штриховкой показаны ин-

тервалы концентраций доступных форм свинца и цинка в почве в пределах их ПДК: до 6,0 и 23,0 мг/кг соответственно. Легенда та же, что и на рис. 1.

растения. В случае с цинком картина не столь однозначная. Возможно, сравнительно низкие концентрации цинка в фитомассе растений обусловлены существованием некоего барьера между корневой системой и вегетативной частью райграсса, которое препятствует его накоплению в фитомассе. Различие между поведением свинца и цинка в почве и их поступлении в растения объясняется различиями в химических свойствах самих элементов.

Близкие выводы были сделаны в работе [6]. Внесение в почву 25% биочара, полученного пиролизом сухого сточного ила при 450°C, ускорило рост китайской капусты, при этом накопление тяжелых металлов и почти не повышало уровень поглощения тяжелых металлов растениями. В другой работе [7] наблюдали повышение урожая чеснока в присутствии аналогичного биочара, при этом накопление ТМ в чесноке было незначительным и только для цинка и меди.

Выводы. Таким образом, наши результаты показали, что биококк компании ООО «Активил», произведенный из сточного ила коммунальных стоков, является хорошим источником биогенных элементов: фосфора, калия и в меньшей степени азота, что способствует усиленному росту травянистых растений. Для создания высокого уровня обеспеченности фосфором и среднего – калием в слабо обеспеченных биогенными элементами почвах достаточно внести биококк в дозе примерно 1% по массе (или 10–20 т/га, т.е. 100–200 кг на 1 сотку). В то же время, внесение даже десятикратного количества биококка не приводит к накоплению в почве доступных форм свинца и цинка в количествах выше ПДК. Учитывая низкую себестоимость БК (около 2 руб./кг), его использование в качестве источника фосфора и калия может быть вполне оправдано, при этом решается проблема утилизации осадков сточных вод. В то же время необходимо учитывать, что для окончательного вывода о целесообразности использования биококка для озеленения городских или промышленных территорий необходимы дополнительные исследования для оценки токсического действия биококка на человека и животных.

Литература

1. <http://www.mosvodokanal.ru>
2. Бутусов М.М. Иловый осадок как сырье для получения коммерческого продукта // Перспектива XXI. НДТ. 2013. № 4. С. 30-32.
3. Al-Wabel M.I., Hussain Q., Usman A.R.A. et al. Impact of biochar properties on soil conditions and agricultural sustainability: A review // Land Degrad Dev. 2017. Special Issue. С. 1–38. <https://doi.org/10.1002/ldr.2829>.
4. Кузнецов А.В., Фесюн А.П., Самохвалов С.Г. (ЦИНАО), Махонько Э.П. (НПО Райфун). Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. Утв. Мин.Сель.Хоз РФ, 10.3.1992, М.:Изд. МСХА, 1992,-62с.
5. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. 2-е изд. // М.: Издательство Московского университета, 1970. – 487 с.
6. Liu T, Liu B, Zhang W. Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: Its application in soil amendment // Pol. J. Environ. Stud. 2014. Vol. 23, No. 1. P. 271-275.
7. Song X.D., Xue X.Y., Chen D.Z., He P.J., Dai X.H. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation // Chemosphere. 2014. V. 109. P. 213–220.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МИКРОДОЗИРОВАННОГО ВНЕСЕНИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ-ДЕСТРУКТОРОВ НА ЗАГРЯЗНЕННУЮ ПОЧВУ И СТЕНЫ ЗДАНИЙ ПРИ БИОРЕМЕДИАЦИИ¹

Г.А. Жариков, О.А. Крайнова, А.И. Марченко, В.И. Сигаев

Научно-исследовательский центр токсикологии и гигиенической регламентации биопрепаратов – филиал ГНЦ «Институт иммунологии» ФМБА России, п. Большевик Серпуховского р-на, Московской области; Zharikov@toxicbio.ru

Введение. В настоящее время для очистки почвы от токсичных химических веществ все шире применяются экологически безопасные технологии микробиологической ремедиации. Они предполагают внесение в почву микроорганизмов-деструкторов (биоаугментация). Для внесения микробной суспензии в почву используют стандартную сельскохозяйственную технику для опрыскивания растений ядохимикатами или внесения жидких удобрений. Однако расход жидкости при этом очень велик и эта техника очень часто недоступна. Кроме того, работы проводятся на небольших территориях (рабочие

¹ Исследования проводили по государственному заданию ФМБА России № 22.001.17.800 по теме «Разработка нормативно-технической документации по биоремедиации территорий предприятий, загрязненных токсичными химическими веществами».

площадки предприятий, места разливов токсикантов), где использование крупной техники нерационально, а для обработки микробной суспензией вертикальных поверхностей зданий это оборудование вообще непригодно. Не оценена токсикологическая опасность этих работ для персонала, а также вероятность микробного загрязнения окружающей среды вследствие образования биологических аэрозолей.

Для мелкодозированного разбрызгивания микробной суспензии на почву и стены зданий необходимо было подобрать соответствующую портативную аппаратуру и оценить жизнеспособность микроорганизмов различных групп при такой обработке.

Объекты и методы. Проведен анализ производимого или продаваемого в России сельскохозяйственного оборудования для внесения жидких удобрений и водяных насосов, используемых на приусадебных участках. Определены основные требования к мощности оборудования и условиям его эксплуатации, типам распылительных головок. Анализ показал, что для перекачки микробной суспензии наиболее подходят мотопомпы для чистой воды с производительностью не более 180 л/мин. и создаваемым давлением 1,5 атм. Тестовые испытания оборудования для аэрозольного распыления микробных суспензий проводили при различных режимах работы насоса и распылительных головок. По результатам лабораторных испытаний, для мелкодозированного внесения (методом полива) в почву микробной суспензии, был выбран бензиновый водяной насос Profer, mod. GP 25 и распылитель с форсуночным соплом PINE CITY ENTERPRISE LTD, mod. 8-427307. Это позволяет дозированно и безопасно для оператора обрабатывать участки почвы на расстоянии до 5 метров.

Результаты. Оработана методология мелкодозированного внесения в почву микроорганизмов-деструкторов на примере бактерий *Alcaligenes latus* шт. ТХД-13 и дрожжей *Hansenula californica* шт. АТ из музея живых культур НИЦ ТБП. При внесении микробных суспензий в почву при помощи бензинового насоса с распылительной головкой, концентрации микроорганизмов оставались на прежнем уровне, т.е. гибели микробов от повышенного давления при аэрозолировании не наблюдалось.

Изучена выживаемость микроорганизмов-деструкторов на примере бактерий и дрожжей под действием солнечного излучения, при мелкодозированном внесении в почву и на вертикальные поверхности зданий (дерево, кирпич, металл). Результаты испытаний показали, что при мелкодозированном аэрозольном нанесении в почву и на вертикальные поверхности зданий, концентрации микроорганизмов остаются на том же уровне, т.е. гибели микробов под действием солнечного излучения не выявлено.

Заключение. Разработанная методология и испытанное оборудование для мелкодозированного внесения микроорганизмов-деструкторов в почву и на стены зданий (методом полива) рекомендуется для практического применения при проведении работ по биоремедиации территорий, загрязненных токсичными химическими веществами.

РАЗРАБОТКА И ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ КОМПОНЕНТАМИ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ¹

Г.А. Жариков, О.А. Крайнова, А.И. Марченко, В.И. Сигаев

Научно-исследовательский центр токсикологии и гигиенической регламентации
биопрепаратов – филиал ГНЦ «Институт иммунологии» ФМБА России,
п. Большевик Серпуховского р-на, Московской области; Zharikov@toxicbio.ru

Медико-санитарное сопровождение и санитарно-эпидемиологический надзор за работами по ликвидации аварий на космодромах Российского космического агентства и на объектах по утилизации вооружений Минобороны России является составной частью работы Федерального медико-биологического агентства России. Разработка нормативно-правового и методического обеспечения работ по рекультивации нарушенных земель является важным условием их эколого-гигиенической безопасности.

Ракетное топливо «гептил» (1,1-диметилгидразин) и авиационный керосин широко используются в российских космических кораблях типа «Космос», «Союз» и «Протон». В местах падения первых ступеней (топливных баков) и в случае аварийных разливов происходит значительное загрязнение территорий. При этом резко снижается плодородие почв, ухудшается качество получаемой продукции, уменьшается биоразнообразие почвенной экосистемы и ее генофонда. Из-за своей высокой токсичности компоненты ракетных топлив (КРТ) вызывают раковые заболевания и генетические изменения («желтые дети») у работающих с ними людей или у населения, проживающего на загрязненных территориях.

¹ Исследования проводили в рамках государственного задания ФМБА России № 22.002.17.800 «Разработка и токсиколого-гигиеническая оценка микробиологической технологии очистки почв, загрязненных компонентами ракетных топлив».

В настоящее время не разработаны действенные, экологически безопасные и дешевые методы очистки почв, загрязненных КРТ. Для их нейтрализации применяются химические способы очистки (обработка перекисью водорода, раствором марганцовокислого калия и др.), однако это дорого, экологически вредно и приводит к потере плодородия рекультивируемых почв.

Один из перспективных способов решения актуальной экологической проблемы – разработка биологических методов детоксикации почв, загрязненных КРТ. Биологические методы безопасны для теплокровных животных, экономичны, не наносят вреда окружающей среде и удовлетворяют современным жестким требованиям безопасности.

Выделение из объектов окружающей среды штаммов микроорганизмов-деструкторов гептила и авиакеросина. На первом этапе исследований проводили выделение из природной среды и селекцию штаммов микроорганизмов, способных к разложению диметилгидразина и авиакеросина. Было отобрано более 100 почвенных проб на территории Московской и Тульской областей, в Краснодарском крае и на космодроме Байконур. При выборе мест отбора проб предпочтение отдавалось участкам в местах аварийных разливов гептила, возле складов ядохимикатов, возле химических и нефтеперерабатывающих предприятий.

По результатам биотестирования на дафниях были выбраны наиболее токсичные пробы почвы для последующего выделения из них микроорганизмов-деструкторов. Для выделения микроорганизмов использовали метод накопительных культур, после чего микроорганизмы высевали на минимальную солевую среду с гептилом или авиакеросином в качестве единственного источника углерода. В ходе дальнейшей селекции отбирали штаммы микроорганизмов, обладающих высокой деструктивной активностью по отношению к данным загрязнителям и повышенной устойчивостью к высоким и низким температурам (от 6°C до 40°C).

Затем в лабораторных условиях изучали деструктивную активности микроорганизмов по отношению к КРТ. Микроорганизмы вносили в почву, загрязненную формальдегидом (аналог гептила) или авиакеросином в концентрациях от 100 до 500 мл/кг почвы. Почву во время эксперимента регулярно увлажняли для поддержания влажности на уровне 85% от предельной полевой влагоемкости. Через один месяц инкубирования определяли концентрацию микроорганизмов-деструкторов в почве, ее интегральную токсичность (биотестированием на дафниях) и дегидрогеназную активность.

По результатам проведенных лабораторных экспериментов были отобраны четыре штамма деструкторов гептила и три штамма деструкторов авиакеросина. Создан и поддерживается в активном состоянии музей штаммов микроорганизмов-деструкторов КРТ в отделе экологической биотехнологии НИЦ ТБП.

Проведение мелкоделяночного полевого эксперимента. Была изучена деструктивная активность выбранных штаммов микроорганизмов-деструкторов гептила и авиакеросина в полевых условиях. В почву вносили гептил в концентрации 122–128 мл/кг, или дизельное топливо (имитатор авиационного керосина) в концентрации 100 мл/кг. В лаборатории были наработаны микробные суспензии пяти штаммов микроорганизмов-деструкторов гептила, включая референс-штамм 19Ф, и три штамма микроорганизмов-деструкторов авиакеросина.

Концентрации микроорганизмов-деструкторов КРТ на опытных делянках в течение двух месяцев эксперимента оставались на высоком уровне (до 10⁵ КОЕ/г почвы), т.е. бактерии успешно размножались в загрязненной почве и разлагали эти токсиканты. На втором этапе биоремедиации (через 15 суток после внесения микроорганизмов) участки засеивали замоченными семенами растений-мелиорантов (горох и пшеница).

Результаты полевых исследований показали, что загрязнение почвы гептилом сопровождалось резким ухудшением биологических показателей экологического состояния почвы: повышалась интегральная био- и фитотоксичность почвы, резко снизилась целлюлозоразлагающая и дегидрогеназная активности почвы, уменьшилась доля бактерий по сравнению с биомассой грибов в почвенном микробном комплексе. Внесение микроорганизмов-деструкторов КРТ способствовало ускорению процесса разложения целлюлозы в почве в 2,5 раза; роста растений-мелиорантов в 2,6 раза, а совместное внесение микроорганизмов-деструкторов и растений – в 3,3 раза.

Применение микроорганизмов-деструкторов совместно с растениями-мелиорантами улучшило биологические свойства почвы, способствовало увеличению функциональной активности микробного сообщества почвы, благоприятствовало структурным сдвигам в микробном комплексе почвы (соотношение биомассы бактерий и грибов увеличилось, приближаясь к единице). Аналогичная тенденция подтвердилась данными химического анализа о содержании КРТ в почве.

Заключение. По результатам проведенных лабораторных и мелкоделяночных полевых исследований отобраны четыре штамма деструкторов гептила и три штамма деструкторов авиакеросина. Создан и поддерживается в активном состоянии музей штаммов микроорганизмов-деструкторов в отделе экологической биотехнологии НИЦ ТБП.

В проведенных исследованиях совместное применение растений и микроорганизмов-деструкторов КРТ (комплексная биоремедиация) продемонстрировало большую эффективность по сравнению с микробной ремедиацией и с фиторемедиацией.

Полученные штаммы микроорганизмов-деструкторов КРТ могут применяться для рекультивации загрязненных территорий на российских космодромах и космодроме Байконур в Казахстане. Это позволит снизить риск возникновения профпатологий у работников, занятых на работах по ликвидации аварийных запусков и при утилизации военной ракетной техники.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАТУРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ ВОЗМОЖНОСТЕЙ БИОРЕМЕДИАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ¹

Л.В. Зиннатшина* **, Е.Р. Стрижакова*, Г.К. Васильева* **

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пущино;

**Пущинский государственный естественнонаучный институт, Пущино; l.zinnatshina@mail.ru

В современной России нефть и нефтепродукты являются приоритетными загрязнителями почвы и природных вод. Загрязнение углеводородами нефти происходит, прежде всего, в результате аварий на магистральных нефтепроводах, а также в результате разливов нефтепродуктов на территориях нефтеперегонных заводов, автозаправочных станций и автотранспортных предприятий. По данным Ростехнадзора, в период с 2011 по 2014 гг. на территории РФ произошло более 53 тыс. порывов промысловых нефтепроводов [1]. В 2015 г. зарегистрировано 3 тыс. фактов разлива нефти и нефтепродуктов на площади 7 тыс. га. В настоящее время из более чем 7 тыс. гектар земли, ежегодно загрязняемых в результате утечек нефти и нефтепродуктов, подвергаются восстановлению менее 10% [2].

В почве, подвергшейся загрязнению углеводородами нефти, изменяется ряд ключевых свойств, благодаря которым растения, микроорганизмы и другие педобионты могут использовать ее в качестве среды обитания. Из-за резкого ухудшения многих свойств нефтезагрязненных почв в них происходит сильное угнетение роста и развития растений, гибель почвенных беспозвоночных животных, играющих важную роль в формировании гумусового горизонта, существенным образом модифицируется почвенная микробиота [3].

Наиболее перспективными на данный момент считаются методы биорекультивации почв, позволяющие проводить очистку почвы *in situ*. Однако биологические методы очистки могут быть использованы только при концентрации загрязнителя ниже порога биотоксичности. В настоящее время активно ведется поиск средств и методов, позволяющих расширить возможности биоремедиации. Одним из решений данной проблемы является внесение в загрязненную почву материалов, позволяющих улучшить ее структуру и физико-химические условия, тем самым, оказывая стимулирующее действие на активность микробиоты. Исследования, проводимые в лаборатории ИФХиБПП РАН, позволили разработать сорбционно-биологический метод для очистки почв, сильно загрязненных различными токсичными соединениями, основанный на использовании активированного угля [4,5]. В ряде исследований показано положительное влияние и других сорбентов и мелиорантов на скорость биоремедиации нефтезагрязненных почв [6–8]. Однако еще отсутствует четкое представление о механизме действия этих сорбентов. Данная работа посвящена вопросам разработки технологии сорбционно-биологической очистки нефтезагрязненных почв, основанной на использовании натуральных сорбентов разных классов.

Материалы и методы. Эксперименты проводили в микрополевых условиях на серой лесной почве, отобранной из верхнего двадцатисантиметрового слоя на незагрязненном участке под широколиственным лесом вблизи г. Пущино Московской области, просеянной через сито 5 мм. В качестве загрязнителя использовали смешанную нефть средней плотности, полученную из Московского НПЗ «Капотня». Исследования проводили в условиях микрополевого эксперимента на территории экспериментальной площадки института. Почву (по 10 кг на сухой вес) закладывали в пластиковые сосуды без дна, врытые в землю (площадь 0,1 м²). Почву поверхностно загрязняли нефтью из расчета 65 г/кг в пересчете на верхние 10 см. Через 5 суток после поверхностного выветривания легкой фракции нефти ее перемешивания в слое 10 см и отбирали образцы на анализ. Исходная концентрация углеводородов нефти (УВН) в почве составляла 43 г/кг.

В основу эксперимента была положена методика биологической рекультивации *in situ* для поверхностно загрязненных почв, описанная в руководящем документе компании ОАО «Транснефть», утвержденного Минприроды [9], в котором почву обрабатывают методом биоаугментации с внесением биопрепарата на основе нефтедеструкторов, а для создания условий для внесенных микроорганиз-

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-05-00617.

мов почву нейтрализуют с помощью доломитовой муки (1 т/га), вносят минеральные удобрения (азофоска $N_{16}P_{16}K_{16}$ в дозе 60 кг NPK/га), после снижения фитотоксичности до уровня <30% почву засевают бобово-злаковой смесью.

Были заложены три контрольных варианта: в первом почву обрабатывали в соответствии с руководящим документом (РД), во втором и третьем почву обрабатывали аналогично, но в РД- не вносили биопрепарат, а в РД+ применяли повышенную дозу минеральных удобрений для лучшего обеспечения микроорганизмов-деструкторов биогенными элементами. В качестве биопрепарата использовали «МикроБак», разработанный в ИБФМ РАН, основанный на ассоциации углеводород-разлагающих штаммов. Все остальные варианты обрабатывали аналогично варианту РД+, однако в них дополнительно вносили один из следующих сорбентов в двух разных дозах: минеральные (цеолит, каолинит, вермикулит, диатомит) в дозах 0,2 или 0,5%, а также углеродистые (гранулированный активированный уголь, биочар) и органические (торф) – в дозах 0,5 или 2%. Кроме того, закладывали аналогичные варианты с чистой почвой и аналогичными дозами сорбентов. Чтобы не допустить сильного закисления почвы, в самом начале опыта в почву вносили доломитовую муку, а повышенные дозы удобрений вносили в 3 приема. В теплое время года почву периодически поливали отстоянной водопроводной водой, не допуская сильного пересыхания. В середине первого и начале второго сезонов почву засеивали бобово-злаковой смесью. Конечное соотношение С:N в вариантах РД и РД- 300:1, а во всех остальных – 100:1. Повторность в опыте трехкратная.

На протяжении эксперимента отбирали почвенные образцы для проведения анализов. В почве определяли концентрацию углеводов (УВН) сертифицированным методом ИК-спектрометрии (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98). Периодически определяли фитотоксичность почвы разработанным нами экспресс-методом по всхожести семян клевера белого (*Trifolium repens*). Через четыре месяца оценивали физические свойства почвы, а в конце эксперимента определяли фитомассу выращенных на загрязненной почве растений. Статистическая обработка результатов проводилась с помощью программы STATISTICA 6.1.

Результаты и обсуждение. Установлено, что изученные сорбенты в обеих дозах, положительно влияют на скорость биоремедиации нефтезагрязненных почв. Результаты исследований с сорбентами в максимальных дозах показаны на рис. 1 и 2. В присутствии сорбентов происходило резкое снижение фитотоксичности почвы по сравнению с контролем. Уже в первые два месяца фитотоксичность почвы с внесенным активированным углем снизилась до 40–50%, тогда как в остальных вариантах почти все

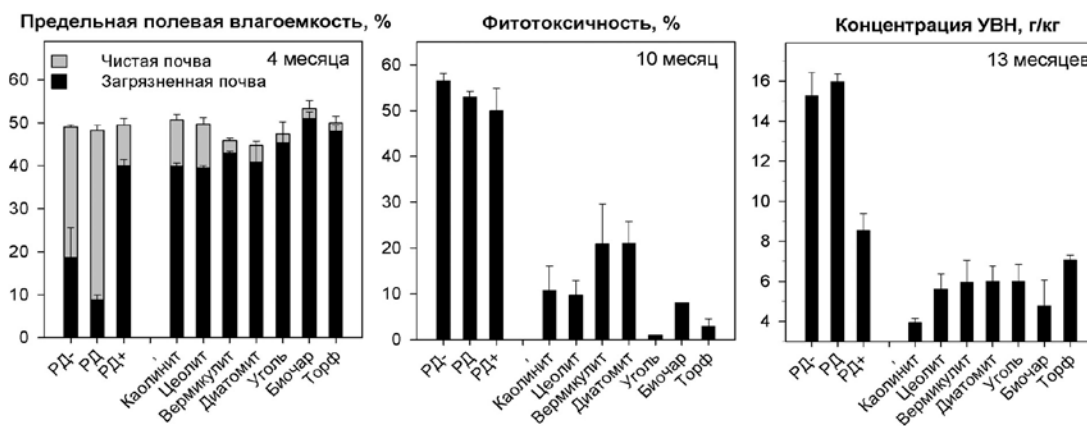


Рис. 1. Влияние БП, дополнительных доз минеральных удобрений и сорбентов на ППВ и фитотоксичность загрязненной нефтью почвы, а также на снижение концентрации УВН, в ходе ее биоремедиации.

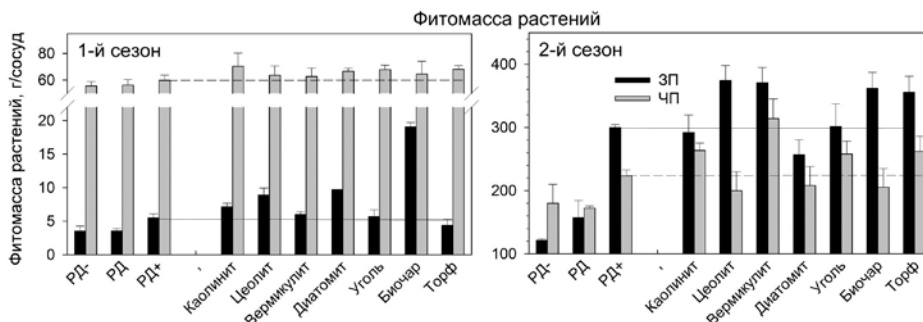


Рис. 2. Влияние БП, дополнительных доз минеральных удобрений и сорбентов на биомассу растений, выращенных в нефтезагрязненной и чистой почвах в конце 1-го и 2-го сезонов очистки.

семена погибали. К началу второго сезона (10 мес.) оцененная экспресс-методом фитотоксичность почв с сорбентами была <20%, тогда как в контрольных образцах она превышала 50% (рис. 1).

В нефтезагрязненной почве сильно снижалась предельная полевая влагемкость почвы (ППВ), что связано с образованием углеводородной пленки на поверхности почвенных агрегатов. Внесение натуральных сорбентов способствовало снижению гидрофобности почвы и повышению ее влагемкости. Уже через четыре месяца в присутствии максимальных доз сорбентов ППВ почвы превышала уровень контроля РД+ на 5–15%, а контролей РД- и РД – на 10–40%. Внесение тех же доз сорбентов в чистые почвы не давало столь сильного повышения влагемкости. Это указывает на то, что повышение ППВ в загрязненной почве происходит за счет снижения гидрофобности почв в результате разрушения углеводородной пленки, либо вследствие адсорбции на ее поверхности тонкодисперсных частиц с гидрофильными свойствами (цеолит, каолинит, диатомит и др.).

В конечном итоге, внесение сорбентов привело к заметному ускорению разложения углеводов в почве. К середине второго сезона содержание УВН во всех почвах с сорбентами снизилось до 4–7 г/кг, тогда как в контрольном варианте РД+ оно было достоверно выше: $8,6 \pm 0,5$ г/кг. Однако еще более сильное влияние на скорость биоремедиации почв оказал правильный выбор дозы минеральных удобрений. В тот же период, концентрация УВН в вариантах РД- и РД (15–16 г/кг) была почти вдвое выше, чем в РД+. Ранее было показано, что в присутствии активированного угля снижается токсичность нефтезагрязненных почв, что в свою очередь обеспечивает повышение численность микроорганизмов-деструкторов и почвенного дыхания. Это свидетельствует о повышении скорости биоремедиации в присутствии сорбента преимущественно за счет повышения эффективности микробиологических процессов и микробной доступности большей части сорбированных УВН.

В то же время сравнение всех результатов анализа почвы не выявило почти никакой разницы между вариантами РД- и РД. Определение численности микроорганизмов-деструкторов в почве показало, что сразу после начала обработки происходила значительная активация аборигенных микроорганизмов-деструкторов и быстрый рост их численности – с 10^5 до 10^9 клеток/г за две-три недели. На этом фоне дополнительная активность углеводород-разлагающих штаммов, инокулированных в количестве 10^7 кл./г, не давала заметного эффекта.

Литературные данные об эффективности внесения биопрепаратов весьма противоречивы. Ранее в наших работах было показано существенное ускорение разложения нефти в присутствии биопрепарата только при определенной концентрации углеводов, в частности при загрязнении 10% нефти. В то же время внесение биопрепаратов в менее или более загрязненную почву (5 и 15% нефти соответственно) не привело к желаемому результату. В первом случае токсичность почв не слишком высока и аборигенные микроорганизмы оказываются вполне конкурентоспособны по сравнению с инокулированными штаммами, а при повышенной концентрации углеводов происходит резкое угнетение как аборигенных, так и инокулированных микроорганизмов. В таких условиях более значимое влияние оказывает внесение активированного угля [4].

Хорошо согласуются с полученными результатами и данные об изменении фитомассы растений, скошенных в конце первого и второго сезонов очистки (рис. 2). В конце первого сезона растения, выросшие в загрязненных почвах были сильно угнетены, однако в конце второго сезона фитомасса растений из очищенных почв в ряде вариантов даже заметно превышала эту величину из соответствующего чистого контроля. В то же время, в оба срока (особенно в первый сезон) фитомасса растений в вариантах с некоторыми сорбентами заметно превосходила эту величину в контроле РД+. Это свидетельствует о более глубокой очистке почв с сорбентами по сравнению с контролем. С другой стороны, улучшенный рост растений в очищенных почвах по сравнению с чистым контролем в конце второго сезона можно объяснить либо более высоким фоном биофильных элементов по сравнению с чистой почвой, либо повышением содержания почвенного органического вещества в результате гумификации углеводов нефти.

Выводы. При загрязнении почвы выветренной нефтью в пределах 4–5% для биоремедиации в условиях центрального региона России требуется не менее двух сезонов. При этом почва проявляет значительную фито- и биотоксичность из-за повышенной гидрофобности и присутствия токсичных компонентов нефти и их метаболитов. Важную роль для ускорения процесса играет оптимизация условий жизнедеятельности почвенных микроорганизмов, в частности правильный выбор дозы минеральных удобрений. Особенно важно при этом оптимизировать соотношение С:N (до уровня около 100:1), а также поддерживать кислотность почвы в пределах pH 6–8. В условиях средней полосы РФ при свежем загрязнении умеренными концентрациями углеводов (до 5%) внесение биопрепаратов, по-видимому, малоэффективно, хотя в других условиях их применение может быть вполне оправдано.

При соблюдении этих условий дополнительным фактом, способствующим ускоренной биоремедиации нефтезагрязненной почвы, может стать внесение оптимальных доз сорбентов разных классов. Основной механизм положительного действия сорбентов обусловлен снижением токсичности за-

грязненных почв за счет обратимой сорбции углеводородов и их метаболитов в поровом пространстве и на поверхности частиц сорбентов. Это обеспечивает более благоприятные условия для жизнедеятельности микроорганизмов-деструкторов и роста растений. Кроме того, внесение в нефтезагрязненную почву натуральных сорбентов способствует снижению ее гидрофобности и повышению влагоемкости. В результате в загрязненной почве в ходе ее биорекультивации поддерживается, как правило, более высокая влажность по сравнению с контролем без сорбентов, а также повышается доступность биогенных элементов. Для достижения наилучшего результата важно правильно подобрать оптимальную форму и дозу сорбента, минеральных удобрений и раскислителей.

Авторы выражают благодарность сотруднику ИБФМ РАН д.б.н. А.Е. Филонову за предоставленный биопрепарат.

Литература

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. М.: БИНМ. Лаборатория знаний, 2007. 272 с
2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2014 году». – М.: Минприроды России; НИА-Природа. 2015. 473 с.
3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году». – М.: Минприроды России; НИА-Природа. 2016. 659 с.
4. Васильева Г.К., Стрижакова Е.Р., Семенюк Н.Н., Яценко В.С., Бочарникова Е.А., Слюсаревский А.В., Барышников Е.А. Технология комбинированной физико-биологической очистки почв от нефти и нефтепродуктов // Российский химический журнал, 2013, №1, с. 97-104.
5. Vasilyeva G.K., Strijakova E.R., Shea P.J. Use of activated carbon for soil bioremediation. In: Viable methods of soil and water pollution monitoring, protection and remediation // Serial NATO Collection, Netherlands, Springer 624 p., 2006. P.309-322
6. Кузнецов А.Е., Градова Н.Б., Лушиников С.В., Энгельхарт М., Вайсер Т., Чеботова М.В. Прикладная экобиотехнология: учебное пособие: в 2 т., т. 1. / М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 629 с.
7. Середина В.П., Андреева Т.А., Алексеева Т.П., Бурмистрова Т.И., Терещенко Н.Н. Нефтезагрязненные почвы: свойства и рекультивация. / Томск: изд-во ТПУ, 2006. 270 с.
8. Liang Y.T, Zhang X, Dai D.J. Porous biocarrier-enhanced biodegradation of crude oil contaminated soil // Inter Biodeter Biodeg, № 63(1). 2008. P. 80-87
9. РД-13.020.40-КТН-208-14. Магистральный трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов. Рекультивация земель, нарушенных и загрязненных при аварийном и капитальном ремонте. Требования к организации и выполнению работ. Утверждена ОАО АК «Транснефть» 05.11.2014.

РИЗОСФЕРНЫЕ ПЛАЗМИДОСОДЕРЖАЩИЕ БАКТЕРИИ РОДА *Pseudomonas* ДЛЯ БИО/ФИТОРЕМЕДИАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

В.В. Кочетков, Т.О. Анохина, Т.В. Сиунова, О.И. Сизова, А.М. Боронин

Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН, Пуцино;
vvkochet@gmail.com

Современная концепция био/фитореимедиации основана на совместном использовании растений-фитореимедиаторов и ассоциированных с ними ризосферных бактерий, способных разлагать углеводороды нефти и обладающих устойчивостью к тяжелым металлам и токсичным металлоидам. Корневые экссудаты растений способствуют созданию высокой численности этих микроорганизмов, которые, в свою очередь, стимулируют рост растений и защищают их от фитопатогенов, обеспечивая своего рода симбиотические отношения. Таким образом, при использовании ризосферных микроорганизмов, обладающих способностью к деградации того или иного поллютанта, обеспечивается достаточно высокая скорость его биодegradации. В ризосферных микробных популяциях особый интерес для современных агробиотехнологий представляют бактерии, относящиеся к группе PGPR (Plant Growth Promoting Rhizobacteria - ризосферные бактерии, стимулирующие/улучшающие рост растений). Среди PGPR различных таксономических групп широким набором полезных для растений свойств обладают бактерии рода *Pseudomonas*. Они активно колонизируют корни растений, стимулируют их рост, индуцируют иммунный ответ растений и подавляют рост почвенных фитопатогенных грибов и бактерий. Псевдомонады имеют короткое время генерации и высокую скорость роста по сравнению с другими ризосферными бактериями, а также легко культивируются в лабораторных условиях. Особый практический интерес представляют PGPR, относящиеся к флюоресцирующим видам: *Pseudomonas fluorescens*, *P. aureofaciens*, *P. chlororaphis*, *P. corrugate*, *P. putida* и т.д. Указанные виды продуцируют широкий спектр биометаболитов, включая сидерофоры, антибиотикоподобные соединения феназинового типа, 2,4-диацетилфлороглюцин, пиоллотеорин, пирролнитрин и т.д., супрессирующие рост различных возбудителей болезней растений. Кроме того, некоторые штаммы продуцируют фитогормоны, например, индоллил-3-уксусную кислоту (ИУК), стимулируя корнеобразование у растений.

Важным свойством этих бактерий является то, что они являются хорошими реципиентами как плазмид биодegradации, так и плазмид резистентности к токсичным загрязнителям, что позволяет получать на основе PGPR *Pseudomonas* новые плазмидосодержащие штаммы с различными комбинациями полезных свойств. Новые multifункциональные штаммы могут одновременно содержать как плазмиды биодegradации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), так и плазмиды резистентности к тяжелым металлам или мышьяк-содержащим соединениям. Показано, что некоторые сочетания совместимых плазмид являются достаточно стабильными, а содержащие их штаммы ризосферных бактерий эффективно защищают растения от фитотоксического действия поллютантов и способствуют ускоренной дegradации загрязнителей. Поскольку на практике все чаще приходится иметь дело с комплексными загрязнениями почв, когда на фоне основного загрязнителя, например, углеводородов нефти, обнаруживаются тяжелые металлы или другие токсичные соединения, разработка методов совместного использования растений и ассоциированных с ними multifункциональных штаммов PGPR *Pseudomonas* является очень актуальной. Для практической реализации этого подхода необходимо исследовать экспрессию генетических систем дegradации ПАУ и стимуляции роста растений у ризосферных бактерий рода *Pseudomonas*, а также антагонистические взаимоотношения этих бактерий с фитопатогенами в условиях комплексных загрязнений почв.

В лаборатории биологии плазмид (ИБФМ РАН) поддерживается и постоянно пополняется уникальная коллекция штаммов ризосферных псевдомонад, выделенных из различных климатических зон, обладающих широким спектром свойств, полезных для растений. Разрабатываются коммерческие биопрепараты, обладающие высокой биологической эффективностью против широкого круга заболеваний растений и т.д.

Несмотря на уже имеющиеся на рынке микробиологические биопрепараты для защиты растений от фитопатогенов и увеличения урожайности, потенциал PGPR *Pseudomonas* до конца не исчерпан, о чем свидетельствует большое количество публикаций, касающихся выделения и характеристики новых штаммов PGPR, их геномного секвенирования, исследования структурных и регуляторных генов, обеспечивающих специфические свойства, характерные для PGPR, исследования взаимодействия ризосферных бактерий с фитопатогенами и растениями как в лабораторных, так и в естественных условиях. Поиск новых перспективных штаммов PGPR *Pseudomonas*, подобранных к конкретным почвенно-климатическим условиям, является необходимой стадией исследования для получения новых эффективных биопрепаратов [1].

Показано, что основную роль в разложении ПАУ в экосистемах играет биологическая дegradация. Растения способны поглощать и метаболизировать ряд органических соединений, включая продукты уничтожения химического оружия, пестициды, гербициды, хлорорганические токсиканты, алифатические, моноциклические и полициклические углеводороды. Однако, несмотря на способность растений трансформировать и дegradировать токсичные поллютанты, только немногие из них полностью минерализуются до воды и углекислого газа. Полная дegradация токсичных соединений в растительной клетке осуществляется только при низких, метаболических концентрациях, а процесс разложения протекает медленно и продолжается от нескольких суток до недель. При высоких концентрациях полной минерализации не достигается, и токсичные соединения накапливаются в растительных тканях. Поэтому растения уступают микроорганизмам в скорости биодegradации и степени минерализации многих токсичных органических соединений. Признано, что ключевая роль в биодegradации ПАУ принадлежит бактериям-деструкторам.

В нашей коллекции имеются штаммы PGPR *Pseudomonas*, способные к росту на различных ПАУ (фенантрен, антрацен, флуорен, аценафтен, нафталин, 2-метилнафталин) и продуктах их дegradации (салицилат и др.) в качестве единственного источника углерода и энергии. У всех штаммов-деструкторов показано наличие гена, кодирующего ключевой фермент дegradации ПАУ – нафталин диоксигеназу. При этом, гены биодegradации ПАУ имеют плазмидную локализацию. Штаммы относятся к видам *P. fluorescens* (штаммы IC7, OV29, A1) и *P. chlororaphis/aureofaciens* (штамм OV17) и обладают широким набором полезных для растений свойств: продукция феназиновых антибиотиков (IC7, OV17, A1), поверхностно-активных веществ (OV17, OV29), растворение фосфатов (OV29). Все указанные штаммы продуцируют индоллил-уксусную кислоту (ИУК).

Получены различные плазмидосодержащие варианты PGPR *Pseudomonas*. В качестве реципиентов плазмид использовали следующие штаммы-продуценты антибиотически активных соединений: *P. protegens* (ранее *P. fluorescens*) 38a (пиолотеорин), *P. chlororaphis* PCL1391 (феназин-1-карбоксамид), *P. chlororaphis/aureofaciens* BS1393 и OV17 (окси-производные феназин-1-карбоновой кислоты). Указанные реципиентные штаммы, включая штамм *P. putida* 53a, продуцировали ауксины. В штаммы были переданы две плазмиды биодegradации нафталина pOV17 и pBS216. Перенос плазмид не влиял на основные физиолого-биохимические свойства штаммов, включая продукцию феназиновых антибиотиков, ауксинов и колонизирующую способность. Все полученные плазмидосодержащие варианты, за

исключением *P. putida* 53a(pBS216), способны эффективно использовать ПАУ в качестве единственного источника углерода и энергии.

В условиях микровегетационных экспериментов показано положительное влияние инокуляции семян плазмидосодержащими штаммами на растения, принадлежащих к разным видам (двудольных: рапс, горчица, табак; однодольных: ячмень, пшеница) в присутствии различных ПАУ (нафталин, фенантрен). Исходные бесплазмидные штаммы не оказывали защитного воздействия на развитие растений. Положительное действие плазмидосодержащих штаммов было связано с их способностью утилизировать и снижать концентрацию ПАУ в ризосфере растений. Так, эффективность деградации нафталина (200 мг/кг) в ризосфере рапса составляла более 90%. В торфо-смеси, загрязненной фенантреном (5000 мг/кг), максимальная биодеградация (выше 50%) осуществлялась штаммами *P. fluorescens* 38a(pBS216) и *P. chlororaphis/aureofaciens* OV17. Следует отметить, что не всегда наблюдается положительное влияние плазмид биодеградации на рост и развитие растений в почве, загрязненной нафталином. Так, перенос плазмиды pBS216 в штамм *P. putida* 53a приводил к накоплению в ризосфере катехола, являющегося продуктом неполного окисления нафталина, что, в свою очередь, приводило к гибели растений. Обнаруженный эффект связан с отсутствием ключевых ферментов биодеградации нафталина катехол-1,2- и катехол-2,3-диоксигеназ у полученного варианта *P. putida* 53a(pBS216). При этом тот же самый штамм *P. putida* 53a, но с другой с плазмидой pOV17, содержащей функциональный ген катехол-2,3-диоксигеназы, защищал растения от токсического воздействия нафталина. Негативное влияние на растения наблюдалось также при инокуляции семян горчицы штаммом *P. fluorescens* Pf-5(NPL-41), содержащим плазмиду NPL-41 с неполным путем окисления нафталина, что приводило к накоплению салицилата в ростовом субстрате и 100% гибели растений в данных условиях. Таким образом, при конструировании бактериальных штаммов для фиторемедиации необходимо учитывать токсичность и концентрацию всех промежуточных продуктов деградации поллютанта.

Известно, что в случае комплексного загрязнения почв, например, при одновременном присутствии органических поллютантов и тяжелых металлов и/или токсичных металлоидов (мышьяк), деградация органических поллютантов может замедляться. Кроме того, при комплексном загрязнении почвы изменяется состав микробной популяции, что может приводить к доминированию фитопатогенных грибов, снижающих эффективность фиторемедиации.

Одним из подходов при биоремедиации почв со смешанным загрязнением тяжелыми металлами и органическими токсикантами является применение устойчивых к тяжелым металлам штаммов-деструкторов. Нами получены двухплазмидные ризосферные штаммы-деструкторы, устойчивые к никелю/кобальту: *P. chlororaphis/aureofaciens* BS1393(pBS216,pBS501), *P. chlororaphis* PCL1391 (pBS216, pBS501), у которых на среде с нафталином уровень устойчивости к тяжелым металлам был выше, чем у чувствительных штаммов: в 4–8 раз к кобальту и в 2–4 раза к никелю. Устойчивость к указанным металлам детерминируется плазмидой pBS501.

В условиях смешанного загрязнения ПАУ и никелем численность устойчивого штамма-деструктора *P. chlororaphis/aureofaciens* BS1393 (pBS216, pBS501) в ризосфере ($2,4 \cdot 10^4$ и $5,2 \cdot 10^5$ КОЕ/см корня сорго и ячменя, соответственно) была на порядок выше численности чувствительного к металлам штамма BS1393(pBS216) ($4,0 \cdot 10^3$ и $1,3 \cdot 10^4$ КОЕ/см корня сорго и ячменя, соответственно). При инокуляции семян устойчивым штаммом наблюдалось увеличение массы растений сорго и ячменя на 70 и 57%, соответственно, по сравнению с массой неинокулированных растений. При этом, инокуляция чувствительным штаммом BS1393(pBS216) только на 25% увеличивала массу сорго и не стимулировала рост ячменя. Сравнение растений с различными вариантами инокуляции показало, что штамм *P. chlororaphis/aureofaciens* BS1393(pBS216,pBS501) обеспечивает большую прибавку массы сорго (на 38%) и ячменя (на 54%) по сравнению с чувствительным штаммом BS1393(pBS216). Результаты вегетационных экспериментов показали потенциальную возможность использования бактерий группы PGPR *Pseudomonas*, содержащих плазмиду устойчивости к кобальту/никелю, в качестве биопрепаратов для стимуляции роста и защиты растений при смешанных загрязнениях никелем и ПАУ.

Таким образом, показана важная роль PGPR *Pseudomonas* и их плазмидосодержащих вариантов, обладающих дополнительными полезными свойствами, такими как устойчивость к токсичным металлам/металлоидам, способность деградировать ПАУ, в современных био/фиторемедиационных технологиях очистки загрязненных почв. Наиболее перспективные для био/фиторемедиации штаммы представлены в списке патентов.

Литература

1. Сиунова Т.В., Анохина Т.О., Сизова О.И., Соколов С.Л., Сазонова О.И., Кочетков В.В., Боронин А.М., Patil S.G., Chaudhari A.B. Штаммы PGPR *Pseudomonas*, перспективные для создания биопрепаратов для защиты и стимуляции роста растений // Биотехнология. 2017. Т. 33. № 2. С. 56–67.

Патенты:

1. Анохина Т.О., Кочетков В.В., Боронин А.М. Штамм бактерий *Pseudomonas aureofaciens* ВКМ В-2391 Д для защиты и улучшения роста растений, растущих на почвах, загрязненных полициклическими аромати-

- ческими углеводородами. Патент РФ на изобретение № 2352629. Приоритет изобретения 12.04.2006 г. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 20.04.2009 г. Срок действия патента 12.04.2026 г.
2. Анохина Т.О., Сиунова Т.В., Сизова О.И., Кочетков В.В., Боронин А.М. Штамм бактерий *Pseudomonas aureofaciens* ВКМ В-2501 Д для биодegradации полициклических ароматических углеводородов в условиях загрязнения почв солями никеля. Патент РФ на изобретение № 2396339. Приоритет изобретения 02.07.2008. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 10.08.2010. Срок действия патента 02.08.2028.
 3. Сизова О.И., Анохина Т.О., Сиунова Т.В., Кочетков В.В., Боронин А.М. Штамм бактерий *Pseudomonas aureofaciens* ВКМ В-2500 Д для биодegradации полициклических ароматических углеводородов в условиях загрязнения почв арсенитом натрия. Патент РФ на изобретение № 2396338. Приоритет изобретения 02.07.2008. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 10.08.2010. Срок действия патента 02.08.2028.
 4. Бурьянов Я.И., Захарченко Н.С., Лебедева А.А., Захарченко А.В., Сизова О.И., Анохина Т.О., Сиунова Т.В., Кочетков В.В., Боронин А.М. Способ получения растительно-микробных ассоциаций для фиторемедиации на основе микроразмножаемых растений и плазмидосодержащих ризосферных бактерий. Патент РФ № 2443771. Приоритет изобретения 21.07.2010. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 27.02.2012. Срок действия патента 21.07.2030.
 5. Анохина Т.О., Сиунова Т.В., Сизова О.И., Кочетков В.В., Боронин А.М. Патент РФ на изобретение № 2588473. Штамм бактерий *Pseudomonas chlororaphis* ВКМ В-2956D для защиты растений от фитопатогенных грибов и бактерий и стимуляции роста растений. Приоритет изобретения 20.05.2015. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 03.06.2016. Срок действия патента 20.05.2035.
 6. Анохина Т.О., Сиунова Т.В., Сизова О.И., Кочетков В.В., Боронин А.М. Патент РФ на изобретение № 2646160. Штамм бактерий *Pseudomonas fluorescens* ВКМ В-2955Д для защиты растений от фитопатогенных грибов и бактерий и стимуляции роста растений. Приоритет изобретения 18.05.2016. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений РФ 01.03.2018. Срок действия патента 18.05.2036.

БИОПРЕПАРАТЫ НА ОСНОВЕ РИЗОБАКТЕРИЙ И ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

К.А. Кыдралиева*, В.С. Муратов*, Ю.А. Нишкевич**, И.А. Козлов**, В.А. Терехова** ***

*Институт прикладной биохимии и машиностроения, Москва; kydraliev@biochimash.ru

**Факультет почвоведения МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

***Институт проблем экологии и эволюции РАН, Москва; vtterekhova@gmail.com

На основе технологичных ризосферных штаммов пырея ползучего *Elytrigia repens*, произрастающего и доминирующего в санитарно-защитной зоне нефтепромыслового предприятия ОАО "Варьганнефть" (Тюменская область) получены сухие биопрепараты на основе штаммов *B. subtilis* RB-ER43, *B. subtilis* RB-ER57, *P. fluorescens* RB-ER7, *P. fluorescens* RB-ER15 с наполнителем – до 20% гумата натрия [1]. В качестве основного критерия эффективности технологии получения сухих биопрепаратов использовался фактор жизнеспособности клеток, затем следовали технологические и эксплуатационные составляющие процесса. Контроль за выживаемостью клеток вели на каждом этапе технологического процесса. Важным фактором для получения сухих препаратов методом контактной сушки являлся подбор эффективного носителя, который сохраняет выживаемость клеток микроорганизмов, а содержащиеся в составе носителя питательные компоненты поддерживают биологическую активность и адаптационные возможности для использования.

Для создания *готовой товарной формы* микробного препарата предложено использование комплексного сорбента – в качестве *наполнителя* при стандартизации готового препарата, *сорбента влаги* при контактной сушке и *носителя* для иммобилизации бактериальных клеток (рис. 1). Состав сорбента (таблица), приближенный к составу почвы, т.е. естественной среде обитания ризосферных бактерий, позволяет сохранить их жизнеспособность в течение длительного времени в природных условиях.

Песок использован в качестве разрыхлителя для улучшения аэрации почвы; выбор монтмориллонита в качестве адсорбента обоснован высокой водоудерживающей способностью, а также положительным влиянием на биологическую активность почвы и биодоступность для растений элементов пи-

Состав комплексного сорбента

| Компонент сорбента | Содержание, мас. % |
|---------------------|--------------------|
| Песок | 60 |
| Монтмориллонит | 25 |
| Сухой торф низинный | 8 |
| Сухой гумат натрия | 5 |
| Аммофос | 2 |

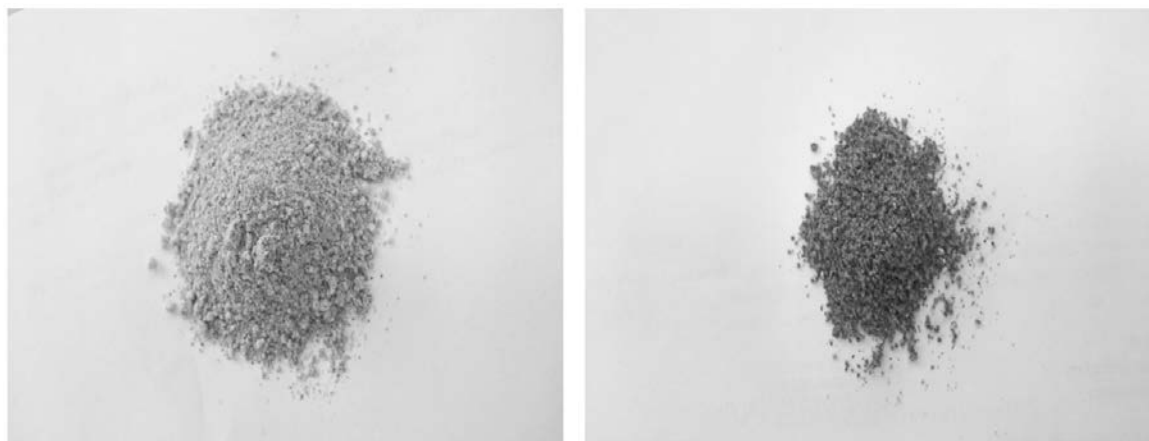


Рис. 1. Фотографии комплексного сорбента (слева) и готового препарата (справа).

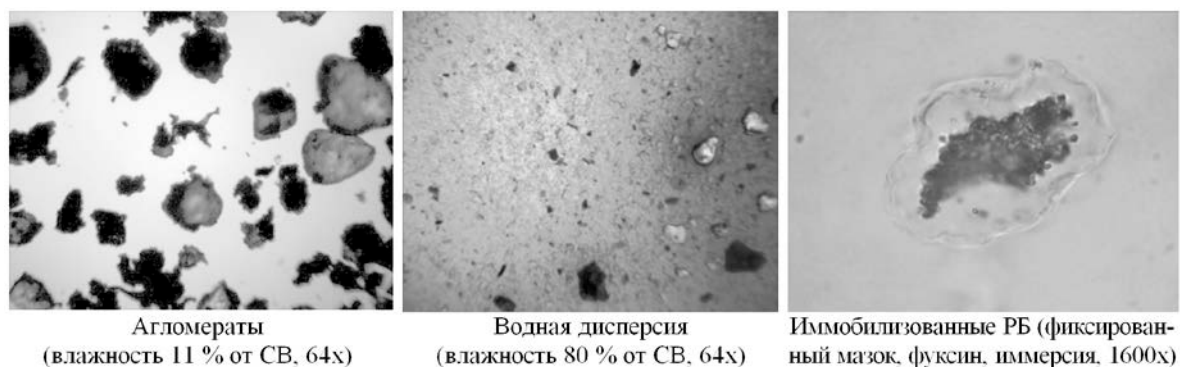


Рис. 2. Микрофотографии готового препарата с различной влажностью.

тания. Низинный торф выбран в качестве источника питательных органических веществ, а также для улучшения аэрации, связывания и удержания влаги. Аммофос использован в качестве удобрения, обеспечивавшего питания азотом, фосфором и калием. Важность присутствия воды в почве при проведении биоремедиации обусловлена транспортной функцией воды, через которую и загрязнитель, и элементы питания поступают в клетку, а также выводят продукты метаболизма. Выбор гумата натрия обусловлен способностью стимулировать активность микроорганизмов [2,3] и рост растений. Показано, что добавление гуминовых кислот в среды также улучшало способность к культивированию труднокультивируемых почвенных бактерий [4–6].

Установлено влияние температуры и влажности на выживаемость ризобактерий. Так, высокая влажность препаратов до 80% от сухих веществ при 20°C позволяет сохранить наибольшую выживаемость РБ (до шести месяцев хранения). Хранение препарата при низких температурах (до –10°C) приводит к снижению указанного параметра на порядок, однако даже такая концентрация РБ (до 10⁸ кл/мл) является эффективной для стимуляции роста растений.

Микрофотографии готового препарата с различной влажностью (рис. 2) показывают, что сухой препарат при влажности 11% от СВ образует агломераты, состоящие из песочного ядра и поверхностного питательного слоя, в котором иммобилизованы ризосферные бактерии. При увеличении влажности препарата до 80% от СВ агломераты диспергируют.

На основании анализа полученных данных по поиску оптимальных режимов получения биостимуляторов процессов фиторемедиации загрязненных почв предложены процессуальная технологическая схема и принципиальная опытно-промышленная аппаратурно-технологическая схема получения биопрепарата – стимулятора роста растений при фиторемедиации нефтезагрязненных почв.

Исследование ростостимулирующей активности на проростках и корнях ячменя сухих бактериальных препаратов на основе *P. fluorescens* RB-ER7 и *P. fluorescens* RB-ER15 показало, что их эффект зависел от разбавления и содержания ГВ. Максимальной активностью обладали препараты, в которых содержание ГВ составляло 2% к объему высушенной бактериальной суспензии.

В результате проведения вегетационного опыта в почвенных условиях установлено, что при обработке семян растворами препаратов RB-ER7+ГВ и RB-ER15+ГВ наблюдалось увеличение сухого веса стеблей на 16–18% и корней растений – на 72–82% по сравнению с контролем. Увеличение общей биомассы растений при использовании сухих препаратов RB-ER7+ГВ и RB-ER15+ГВ составило 28% от соответствующего показателя контроля.

Данное исследование проводится в рамках утвержденной экологической программы ПАО «РуссНефть» по рекультивации, ремедиации нефтезагрязненных земель и шламовых амбаров на месторождениях ОАО «Варьеганнефть» в целях повышения уровня экологической безопасности нефтедобычи, снижения негативного воздействия на окружающую среду и контроля за состоянием экологической обстановки на производственных объектах (проект НИР № 2.18 от 01.02.2018 «Исследование экологической токсичности и микробиологической активности почв и нефтешламов»).

Литература

1. Нишкевич Ю.А., Тропин А.Ю., Кыдралиева К.А., Терехова В.А., Муратов В.С., Козлов И.А. Полифункциональные биопрепараты для улучшения фиторемедиации нефтезагрязненных почв на месторождениях Варьеганского нефтяного блока // Проблемы экологии и агрохимии, 2017, №4. С.54–59.
2. Bacilio M., Moreno M., Lopez-Aguilar D.-R., Bashan Y. Scaling from the growth chamber to the greenhouse to the field: Demonstration of diminishing effects of mitigation of salinity in peppers inoculated with plant growth-promoting bacterium and humic acids // Applied Soil Ecology, 2017. 119. 327-338.
3. Dheeraj Kanaparthi, Ralf Conrad. Role of humic substances in promoting autotrophic growth innitrate-dependent iron-oxidizing bacteria // *Systematic and Applied Microbiology*, 2015, 38, 184–188.
4. Pham V. H.T. and Kim J. Cultivation of unculturable soil bacteria // Trends in Biotechnology, September 2012, Vol. 30, No. 9. 475-484.
5. Stevenson, B.S. et al. (2004) New strategies for cultivation and detection of previously uncultured microbes. *Appl. Environ. Microbiol.* 70, 4748-4755.
6. Janssen, P.H. (2008) New cultivation strategies for terrestrial microorganisms. In *Accessing Uncultivated Microorganisms* (Zengler, K., ed.), 173–192, ASM Press.

ДЕТОКСИКАЦИЯ МИКРООРГАНИЗМАМИ ОПАСНОГО ЗАГРЯЗНИТЕЛЯ ПОЧВ – БЕЛОГО ФОСФОРА

А.З. Миндубаев*, **А.Д. Волошина***, **К.А. Сапармырадов****, **С.Т. Минзанова***, **Х.Р. Хаяров****

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань;
mindubaev@iopc.ru; mindubaev-az@yandex.ru

**Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

Биоремедиация становится одним из наиболее популярных и часто применяемых на практике методов обезвреживания промышленных стоков, обогащенных неприродными веществами самых разнообразных классов, зачастую очень токсичных [1]. Главное преимущество биоремедиации, по сравнению с многочисленными иными методами обезвреживания отходов, заключается в том, что при ее использовании в окружающую среду не вносятся новые химические загрязняющие агенты.

Целью проведенного нами исследования являлась переработка при помощи микроорганизмов белого фосфора – одного из самых опасных веществ, применяемых в крупнотоннажном химическом производстве. В литературных источниках не найдены сведения о доказанных примерах биологической деградации белого фосфора. Предыдущие работы нашего коллектива [2] позволили пролить свет на практически неизученный вопрос токсичности белого фосфора для прокариот. Нами впервые показан рост устойчивой микрофлоры в искусственной культуральной среде с белым фосфором в качестве единственного источника фосфора. То есть наблюдалось включение белого фосфора в природный круговорот этого элемента, а также продемонстрирована адаптация микроорганизмов к возрастающим концентрациям белого фосфора в среде.

Для посевов использовали модифицированную среду Придхем-Готлиба, в которую в качестве источника углерода вносили нефтепродукты. В нашей модификации в среду добавляли глюкозу, а вместо источника фосфора использовали белый фосфор концентрации 0,01 и 0,05%. При посеве на эту среду микромицетов *Aspergillus niger* его споры вносили вместе с белым фосфором. В контрольные среды К(+) вносился фосфат, в К(–) источники фосфора не вносились. Второй пересев *A. niger* произведен в среды аналогичного состава, третий - в среды с увеличенной концентрацией белого фосфора: 0,05, 0,1 и 0,2% по массе.

Аналогичные эксперименты проводили со штаммом *Streptomyces* sp. А8. Четвертый пересев проводился на среды с концентрацией белого фосфора 0,1, 0,5 и 1% по массе. В этом посеве, помимо аспергилла и стрептомицета, высевали штамм *Trichoderma asperellum* F-1087, любезно предоставленный кафедрой биохимии ИФМиБ КФУ. Посев проводили в среды с концентрацией белого фосфора: 0,05, 0,1 и 0,2% по массе. Штамм *Streptomyces* sp. пересевали через 28 суток (одновременно с четвертым посевом аспергилла) в среды с повышенной концентрацией белого фосфора: 0,5 и 1% по массе. Пятый и шестой пересевы были произведены в среды с теми же самыми концентрациями Р₄. Одновременно с шестым пересевом был произведен третий пересев *S.* sp. А8. Посев проводился в среды с концентрацией белого фосфора 0,2%, а также 0,5% по массе, при которой стрептомицет ранее не рос.

Также, одновременно с ними, был произведен третий пересев *Trichoderma asperellum* F-1087. Тем не менее, аспергилл был также посеян в среду с 1% белого фосфора, на которой ранее не рос. Седьмой пересев *A. niger* был произведен в среды с теми же самыми концентрациями P_4 , что и в предыдущем. Одновременно был произведен четвертый пересев *S. sp.* A8. Посев проводился в среды с концентрацией белого фосфора 0,5% по массе, а также 1% по массе, при которой стрептомицет ранее не рос. Также, одновременно с ними, был произведен четвертый пересев *T. asperellum* F-1087.

В посевах с *Aspergillus niger* на следующие сутки отмечалось образование черного осадка, предположительно, фосфидов, который на пятые сутки полностью исчезал. Следует учесть, что среда Придхем-Готлиба богата ионами переходных металлов, в присутствии которых белый фосфор неустойчив и легко диспропорционирует до нерастворимых фосфидов и водорастворимых солей кислородсодержащих кислот фосфора [3]. По всей видимости, споры плесневого гриба попали в среды с навесками белого фосфора: перед внесением в среду он не подвергался стерилизации в автоклаве при 120°C по причине высокого риска работы с этим веществом, особенно при нагреве. В средах с 0,01% белого фосфора выросло множество мелких колоний *A. niger*, а в средах с 0,05% – меньшее число колоний, но более крупных. По всей видимости, это означает, что в среде с большей концентрацией ксенобиотика не все споры смогли прорасти.

На пятые сутки переселили культуру *A. niger*, выросшую при 0–05% белого фосфора, в контрольные среды К(+) и К(–). Через шесть суток после посева наблюдалась следующая картина. В среде К(+) с фосфатом выросло значительное число сравнительно мелких колоний: это означает, что большинство спор проросло, что естественно в благоприятных условиях. В среде К(–) без источников фосфора колонии выросли немногочисленные, занимающие сравнительно большую площадь, но очень слабые (практически прозрачные, с неразвитым мицелием и отдельными конидиеносцами, выглядящими, как россыпь черных точек, а не сплошное черное поле). По всей видимости, сказалась нехватка фосфора: агар, используемый для приготовления среды, содержит примесь фосфата, но недостаточную для полноценного роста грибов (рисунок). Известно, что растения и микроорганизмы в природных условиях часто испытывают фосфорное голодание, и вырабатывают к нему ряд адаптаций. Причем, согласно [4], микроорганизмы выдерживают более жесткий дефицит фосфора, что и наблюдалось нами. Любопытно, что в среде с 0,05% белого фосфора колоний выросло меньше, чем в К(+), однако они производят впечатление совершенно нормальных, не испытывающих дефицит питательных веществ.

Отсюда следует вывод, что в среде с белым фосфором выживают не все споры гриба, но выжившие обладают способностью использовать в качестве источника фосфора либо сам белый фосфор, либо продукты его химических превращений. Значительный размер колоний, выросших в присутствии P_4 , объясняется менее жесткой конкуренцией между немногими адаптированными культурами.

После второго посева, произведенного через 63 дня после первого посева, наблюдается интенсивный рост аспергилла в среде, содержащей 0,01 и 0,05% белого фосфора. Судя по всему, среда с 0,01% белого фосфора более благоприятна для роста грибов: на четвертый день после посева колонии



Рост устойчивых грибов *A. niger*. Слева – среда без источника фосфора: в ней наблюдался рост 33 ослабленных колоний. Вверху – среда с фосфатом: наблюдался рост 49 спорообразующих колоний *A. niger*. Справа – среда с 0,05% белого фосфора: наблюдался рост 11 крупных спорообразующих колоний *A. niger*. Чашки сфотографированы через шесть суток после посева.

уже приобрели характерную черную окраску, свидетельствующую о спороношении. В среде с 0,05% P_4 колонии на четвертый день еще только приступают к размножению и имеют светлую окраску. Поскольку черный цвет *A. niger* придают споры, светлая окраска свидетельствует о пониженной фертильности плесневого гриба, растущего при высокой концентрации P_4 .

Очередной (третий) пересев на 84-е сутки после первого посева, был произведен в среды с более высокой концентрацией белого фосфора, с целью адаптации гриба к ней. Были выбраны концентрации 0,05, 0,1 и 0,2% P_4 . Последняя, самая высокая, концентрация ранее нами никогда не использовалась. Согласно [5], она соответствует тысячекратному превышению ПДК белого фосфора в сточных водах! Тем не менее, даже при столь высоком содержании белого фосфора в среде наблюдался интенсивный рост колоний гриба. На четвертый день после посева при всех трех концентрациях белого фосфора наблюдалось начало спороношения, но при 0,1 и 0,2% P_4 грибы отставали в развитии по сравнению с 0,05%. Возможно, использованные концентрации исследуемого токсиканта отрицательно сказываются на фертильности грибов, хотя полностью не подавляют ее. Тем не менее результаты посева позволяют заключить, что черный аспергилл легко переносит присутствие белого фосфора в среде даже в концентрации 0,2%.

Четвертый пересев аспергилла (и второй стрептомицетов) был произведен через 112 суток после первого посева. Концентрацию белого фосфора в среде снова увеличили до 0,5 и 1% по массе. При внесении столь большого количества P_4 густой черный осадок в средах выпадает моментально. Среда издает сильный специфический запах белого фосфора даже спустя несколько суток после посева. Через сутки рост посеянных микроорганизмов еще не наблюдался. Через четверо суток в среде с содержанием белого фосфора 0,5% наблюдался рост мелких колоний аспергилла, имеющих еще белый цвет (то есть рост сильно замедлен). В средах с 1% белого фосфора через четверо суток после посева рост не наблюдался. По-видимому, выпавший черный осадок фосфидов перевел в нерастворимую форму микроэлементы, присутствующие в среде и необходимые для роста микроорганизмов. Следует отметить, что, согласно [5], концентрация белого фосфора 0,5% соответствует 2500 ПДК! Кроме того, был посеян гриб *Trichoderma asperellum* F-1087 при концентрации 0,1, 0,5 и 1%. Через четверо суток в среде с самой малой концентрацией выросла одна крупная колония триходермы, т.е. данный гриб тоже способен усваивать белый фосфор. Грибы развиваются очень медленно. По-видимому, данные концентрации белого фосфора близки к предельным, при которых еще возможен рост грибов. Рост стрептомицетов при 0,5% не наблюдается и спустя 19 суток после посева. На восьмые сутки на поверхности колоний аспергилла наблюдается россыпь спор, т.е. гриб сохранил способность к размножению! На восьмые же сутки наблюдается рост колонии триходермы на белом фосфоре в концентрации 0,5%. В средах с 1% P_4 рост триходермы стал наблюдаться только на 11 сутки после посева. В случае триходермы прослеживается четкая зависимость: чем выше концентрация белого фосфора в субстрате, тем медленнее растет гриб. На 12-е сутки после посева при 0,1% белого фосфора гриб уже сформировал воздушный мицелий и имеет розовую окраску, при 0,5% колония еще бесцветная, но уже всплыла на поверхность субстрата и имеет форму, близкую к правильному кругу, а при 1% колония состоит из субстратного мицелия.

Триходерма *T. asperellum* F-1087 проявила большую устойчивость к белому фосфору, чем *A. niger* и тем более стрептомицеты. На восемнадцатые сутки после посева приобрела окраску и начала спороносить триходерма при 0,5% белого фосфора. Следует особо подчеркнуть, что триходерма адаптировалась к таким высоким концентрациям белого фосфора сразу, без предварительного культивирования с рядом пересевов. Ранее данный штамм гриба никогда не выращивался в присутствии белого фосфора. Напомним о том, что концентрация белого фосфора 1% – это превышение ПДК в сточных водах в 5000 раз!

Третий пересев *Streptomyces* sp. впервые продемонстрировал рост устойчивости микроорганизмов к белому фосфору в процессе селекции. На 22-е сутки после посева наблюдался рост стрептомицета в среде, содержащей 0,5% белого фосфора! В предыдущих посевах *S. sp.* рос при концентрациях не более 0,2. Разумеется, рост начался после длительной задержки. Даже на 20-е сутки после посева признаки роста были неочевидными. На 22-е сутки стрептомицет представлял собой субстратный мицелий.

На 27-е сутки после шестого посева *A. niger* наблюдается начало роста гриба в среде с 1% белого фосфора. В предыдущих посевах максимальная концентрация белого фосфора, при которой рос аспергилл, составляла 0,5%. Таким образом, *A. niger*, как и стрептомицет, после нескольких пересевов выработал значительно большую устойчивость по сравнению с изначальной. Итак, наилучшую приспособляемость к белому фосфору проявили именно стрептомицеты. Через пять последовательных посевов их устойчивость возросла пятикратно. Грибы растут и адаптируются медленнее (у аспергилла после восьми посевов устойчивость выросла вдвое), однако их устойчивость изначально была выше, чем у актиномицетов, особенно у триходермы [6].

В опытном спектре ^{31}P ЯМР, снятом в водной фазе, проявились сигналы в области 0,3, 3,7 и 6,2 ppm, соответствующие фосфиту и гипофосфиту. Таким образом, он соответствует соединениям, кото-

рые, предположительно, являются метаболитами белого фосфора, что является подтверждением предполагаемого нами метаболического пути. Спектр, снятый с контрольного образца одновременно с опытным, на том же приборе и в тех же условиях, не содержит аналогичные сигналы [7]. Это служит доказательством того, что обнаруженные соединения действительно являются метаболитами белого фосфора. Ниже мы приводим предполагаемую схему метаболизма белого фосфора. Разумеется, она достаточно упрощена. Нам еще ничего не известно о задействованных в метаболизме элементарного фосфора ферментных системах, поэтому они не указаны. Со временем, без сомнения, схема будет дополняться.

Поскольку в литературе отсутствуют сведения о микроорганизмах, устойчивых к P_4 , представленная работа имеет бесспорную новизну.

Литература

1. Mogensen, A.S. Potential for Anaerobic Conversion of Xenobiotics / A.S. Mogensen, J. Dolfing, F. Haagensen, B.K. Ahring // *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*. 2003. Vol. 82. P. 69 - 134.
2. Миндубаев, А.З. Микробиологическая деградация белого фосфора / А.З. Миндубаев, А.Д. Волошина, Э.В. Бабынин, Е.К. Бадеева, Х.Р. Хаяров, С.Т. Минзанова, Д.Г. Яхваров // *Экология и промышленность России*. 2018. Т. 22. № 1. С. 33-37.
3. Prabusankar, G. P-P Bond Activation of P_4 Tetrahedron by Group 13 Carbenoid and its Bis Molybdenum Pentacarbonyl Adduct / G. Prabusankar, A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R.A. Fischer. // *Inorg. Chem*. 2010. Vol.49. No. 17. P.7976-7980.
4. Киселева, М.А. Влияние длительного фосфорного голодания на мембранные липиды свободноживущего и симбиотических видов *Pseudococcomyxa (Chlorophyta)* / М.А. Киселева, Е.Р. Котлова // *Ботанический журнал*. 2008. Т. 93. №2. С. 88-97.
5. Barber, J.C. Processes for the disposal and recovery of phosphy water / J.C. Barber // Патент US5549878, заявлен: 24 мая 1995, выдан: 27 августа 1996.
6. Миндубаев, А.З. Включение белого фосфора в природный круговорот веществ. Культивирование устойчивой микрофлоры / А.З. Миндубаев, А.Д. Волошина, Е.В. Горбачук, Н.В. Кулик, Ф.К. Алимова, С.Т. Минзанова, Л.Г. Миронова, К.А. Сапармырадов, Х.Р. Хаяров, Д.Г. Яхваров // *Бутлеровские сообщения*. 2015. Т. 41. 3. С. 54-81.
7. Миндубаев, А.З. Белый фосфор как новый объект биологической деструкции / А.З. Миндубаев, А.Д. Волошина, Е.В. Горбачук, Н.В. Кулик, С.К. Ахоссийенагбе, Ф.К. Алимова, С.Т. Минзанова, Л.Г. Миронова, А.В. Панкова, Ч. Болормаа, К.А. Сапармырадов, Д.Г. Яхваров // *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т. 40. 12. С. 1-26.

УГЛЕАДСОРБЦИОННАЯ РЕМЕДИАЦИЯ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПЕСТИЦИДАМИ

В.М. Мухин

ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь Московской области; victormukhin@yandex.ru

Почва подвергается наиболее сильному антропогенному угнетению в результате внесения пестицидов, образования естественных фитотоксикантов, поступления ксенобиотиков со свалок и отстойников, а также техногенных катастроф.

По имеющимся данным загрязнение почв пестицидами в дозах, вызывающих подавление роста культурных растений, имеет место на 50 млн. га пашни в целом по РФ. В то же время почва является основой производства сельскохозяйственной продукции, обеспечивая пищевые ресурсы населения Планеты. Однако до сих пор в мировой практике не существует эффективного метода детоксикации почв.

Наиболее действенным приемом детоксикации почв, загрязненных остатками пестицидов, является применение углеадсорбционных технологий: внесение в почву активного угля (АУ) в виде зерен, порошка или водной суспензии. Большая сорбирующая поверхность углей обеспечивает достаточно быстрый переход пестицидов из почвенных растворов в фиксированное состояние, что резко ограничивает возможность контакта с ними корневой системы растений.

Последующее высвобождение (десорбция) пестицидов из АУ может иметь место как растянутый во времени процесс, не создающий в почвенных растворах высоких концентраций десорбированных ядохимикатов, подавляющих способность почв к самоочищению. Таким образом, углеадсорбционная обработка загрязненных пестицидами почв создает условия, снижающие или исключающие опасность нанесения экологического ущерба сельскохозяйственным культурам.

В качестве адсорбентов для детоксикации почв могут быть использованы активные угли с объемом микропор порядка 0,20–0,30 см³/г. Разработанные нами углеродные сорбенты-детоксиканты на основе активных углей имеют существенные отличия от отечественных и зарубежных аналогов, заключающиеся в оптимальном соотношении объема сорбирующих и транспортных пор (микро- и макропор): от 0,26 до 0,70. При этом сорбирующие поры АУ имеют ширину 1,2–2,0 нм, соизмеримую с размером молекул основных классов пестицидов, что обеспечивает избирательность поглощения сорбентами целевых соединений, не затрагивая более крупные структуры органо-минерального комплекса почвы.

Для данных исследований были приготовлены препаративные формы углеродных адсорбентов в виде полидисперсного активного угля с размером частиц 0,2–2,0 мм («Агросорб-1Г») и порошкообразного активного угля с размером частиц-СО, 1 мм («Агросорб-1»). Количественное определение содержания остатков пестицидов, в частности гербицидов трефлана, 2,4-Д, хлорсульфурина, атразина в почве и растительных материалах проводили стандартными методами с использованием газофазной жидкостной хроматографии.

Полученные в вегетационных опытах результаты свидетельствуют о повышении урожайности ряда сельхозкультур (огурец, томаты, морковь, свекла, редис, горох, рис, озимая пшеница, кукуруза, люцерна и др.) при применении активных углей на фоне присутствия в почве остаточных количеств различных гербицидов на 40–100 %.

Другим важным результатом угледсорбционной детоксикации почв является получение экологически чистой продукции растениеводства и овощеводства. Внесение АУ на загрязненные участки в количестве до 100 кг/га (в случае ячменя до 200 кг/га) позволяет резко снизить, а в ряде случаев и полностью исключить накопление гербицидов в продуктах растениеводства.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что использование сорбентов для детоксикации почв может иметь весьма существенный экономический и экологический эффект, выражающийся в повышении урожайности возделываемых культур, возвращении в севооборот загрязненных и малопродуктивных участков, а также в получении экологически чистой продукции растениеводства.

В настоящее время активные угли «Агросорб» и «Жизнедар», предназначенные для детоксикации почв, получили государственную регистрацию к использованию на территории Российской Федерации (РР 13-9089-0332-1 и 13-9090 (9962-9966) - 033201 соответственно).

Технология применения «Агросорба» имеет всеобъемлющее значение для санитарной очистки почв и реабилитации загрязненных территорий, так как не только восстанавливает их плодородие, но и предотвращает поступление токсикантов в водоемы, сохраняя их биоресурсы. Особенно важно применение «Агросорба» в зонах санитарной охраны водисточников, что, несомненно, повысит эффективность работы станций водоснабжения.

УГЛЕВОДОРОДНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ И БИОРЕМЕДИАЦИЯ НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ В АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ РОССИИ

В.А. Мязин* **, М.В. Корнейкова, Н.В. Фокина****

**Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург; myazinv@mail.ru*

***Институт проблем промышленной экологии Севера – обособленное подразделение ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты; korneykova.maria@mail.ru*

В соответствии с основными положениями «Стратегии развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2020 года» и «Стратегии социально-экономического развития Мурманской области» основными направлениями развития региона станут крупные инвестиционные проекты, такие как комплексное развитие Мурманского транспортного узла (строительство угольного и нефтяного терминалов на западном берегу Кольского залива), освоение запасов углеводородов (УВ) континентального шельфа России в Арктике и создание в регионе мощностей, для частичной или полной переработки нефти и газа в конечные товарные продукты (сжиженный природный газ, моторное топливо, масла, нефтехимия и т.д.).

Реализация данных проектов приведет к увеличению риска загрязнения территории нефтью и нефтепродуктами (НП). При этом существует ряд факторов, увеличивающих негативное влияние промышленности на окружающую среду, как Мурманской области, так и Арктической зоны в целом, например неустойчивость экосистем Арктики, обусловленная низким потенциалом самоочищения и малыми скоростями биохимических реакций в условиях низких температур.

На сегодняшний день существует большое количество способов очистки территорий, загрязненных НП, но наиболее перспективными являются те, что позволяют свести к минимуму технологические операции при очистке и последующем восстановлении почв. Особенно актуально это в труднодоступных районах со сложным рельефом. В данных условиях определенное преимущество получают методы биорекультивации.

Объекты и методы. На протяжении нескольких лет сотрудниками ИППЭС КНЦ РАН проводятся работы по оценке эффективности биорекультивации при восстановлении почв, загрязненных НП, в неблагоприятных почвенно-климатических условиях Мурманской области. Участки для проведения полевых модельных опытов находятся в окрестностях г. Апатиты (67°32'57"N, 33°22'00"E). Почва – агрозем Al-Fe-гумусовый на песчаных озерно-ледниковых отложениях, пахотный горизонт 0-20 см. Участки были выведены из севооборота и их мелиорация не проводилась.

В качестве загрязнителя в различных экспериментах использовали дизельное топливо (ДТ) марки Л-0,2-62 в количестве 1,4, 2,8, 10 и 14 л/м², мазут топочный марки М-100 в количестве 1,3, 2,6 и 7,5 л/м², отработанное моторное масло в количестве 7,5 л/м², смесь ДТ и топочного мазута в пропорции 1,5:1 в количестве 10 л/м².

Для проведения биорекультивации применяли азотно-фосфорно-калийное удобрение «Азофоска» марки НРК с содержанием действующих веществ: N – 16%, P₂O₅ – 16%, K₂O – 16%, бактериальный препарат на основе штаммов углеводородокисляющих бактерий, выделенных из загрязненных почв Мурманской области и коммерческий бактериальный препарат «Микрозим™ ПЕТРО-ТРИТ». Минеральное удобрение и бактериальные препараты вносили в почву через 1 сутки после загрязнения, после чего верхний слой почвы рыхлили на глубину 10–15 см.

Определение массовой доли НП в почве проводили согласно ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 методом ИК-спектроскопии с использованием анализатора АН-2.

Результаты и обсуждение. Долгосрочные полевые модельные эксперименты показали, что в течение одного вегетационного периода возможно самоочищение почвы (подзолы Кольского Севера) от нефтяных УВ до значений ОДК при загрязнении светлыми НП в количестве до 3 л/м² или при загрязнении темными НП в количестве до 2,5 л/м² (содержание УВ около 15 и 0,5 г/кг почвы соответственно в пересчете на десятисантиметровый слой). Более сильное загрязнение почвы приводит к увеличению периода самоочищения до двух и более лет. Несмотря на то, что светлые НП оказывают более сильное токсическое воздействие на растения и микроорганизмы в начальный период, их деградация в дальнейшем происходит значительно быстрее, в том числе и за счет физико-химических процессов (испарение и миграция), в то время как темные НП оказываются более устойчивыми к разложению. Так, за три летних месяца содержание светлых НП в верхнем слое почвы снизилось на 80% и более (в основном в течение первых 10–30 суток), тогда как концентрация темных НП снизилась на 60%. В дальнейшем с увеличением доли труднодоступных для микробиоты соединений скорость разложения УВ снижалась (рис. 1).

По результатам исследований была показана эффективность применения биорекультивации для восстановления почв, загрязненных НП (дизельным топливом, мазутом и отработанным машинным маслом), при исходном содержании УВ до 60 г/кг. Также установлено, что при данном содержании НП происходит стимуляция размножения и активности углеводородокисляющей микробиоты [1].

Внесение минеральных и органических удобрений, а также коммерческих биопрепаратов и препаратов на основе аборигенных углеводородокисляющих микроорганизмов позволяет ускорить процесс очищения загрязненной почвы на 20–50%. При этом наиболее эффективным оказался метод биостимуляции, основанный на использовании минеральных и органических удобрений для усиления активности аборигенных углеводородокисляющих микроорганизмов (рис. 2).

Численность углеводородокисляющих бактерий после внесения удобрений увеличилась в 10–30 раз, возросла респираторная и ферментативная активность [2]. Использование данного метода оказало положительное влияние на влажность почвы, значения которой были близки к контрольным.

В ходе исследований были подобраны растения для проведения этапа фиторекультивации [3, 4]. Среди них наиболее устойчивыми оказались двукисточник тростниковидный (*Phalaroides arundinacea* (L.) Rausch), овсяница луговая (*Festuca pratensis* Huds.), волоснец песчаный (*Leymus arenarius* (L.) Hochst.) и рожь посевная (*Secale cereale*, L) (рис. 3).

Результатом проведения серии полевых модельных экспериментов стала разработка рекомендаций по проведению биорекультивации загрязненных минеральных почв на территории Мурманской области (таблица).

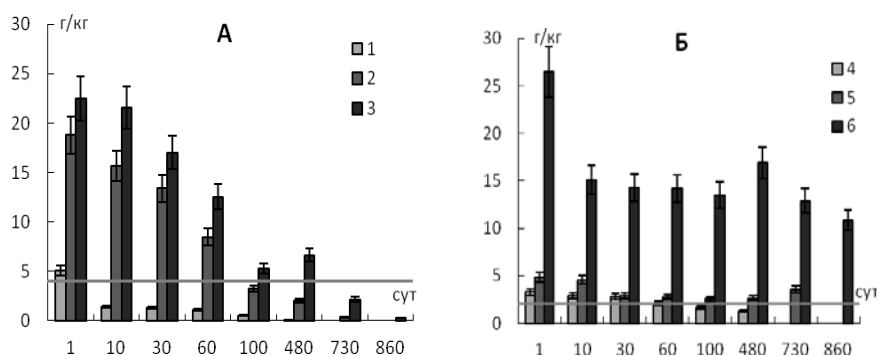


Рис. 1. Динамика содержания УВ в слое почв 0-10 см, загрязненной дизельным топливом (А): 1 – 1,4 л/м², 2 – 2,8 л/м², 3 – 14 л/м², и мазутом (Б): 4 – 1,3 л/м², 5 – 2,6 л/м², 6 – 7,5 л/м²; линией показаны уровни ОДК (4 г/кг для светлых НП и 2 г/кг для темных НП).

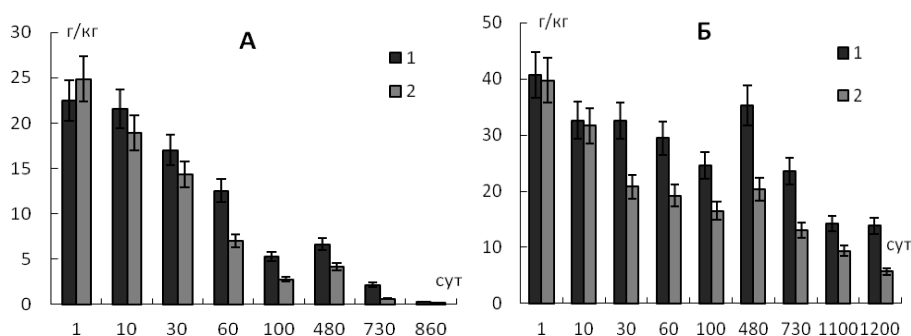


Рис. 2. Динамика содержания УВ в слое почвы 0–10 см, загрязненной дизельным топливом (А) и отработанным моторным маслом (Б): 1 – без рекультивации, 2 – внесение удобрений.

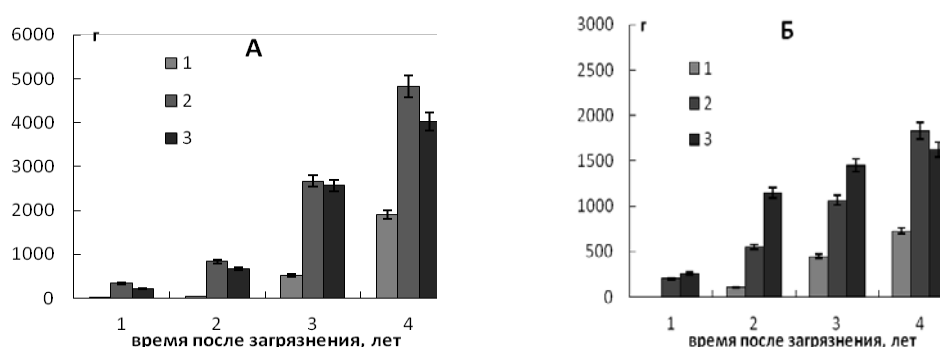


Рис. 3. Биомасса *Phalaroides arundinacea* (А) и *Festuca pratensis* (Б) на участках, загрязненных смесью НП (дизельное топливо и мазут в соотношении 3:1): 1 – без рекультивации; 2 – внесение минеральных удобрений; 3 – внесение минеральных удобрений и биопрепарата.

Таким образом, была показана эффективность применения биорекультивации в почвенно-климатических условиях Мурманской области, что в дальнейшем позволит разработать оптимальные технологии очистки и восстановления нарушенных территорий в условиях возрастающих рисков загрязнения.

Рекомендации по очистке и восстановлению минеральных почв Мурманской области методом биорекультивации в зависимости от качества нефтепродуктов, исходной концентрации углеводородов в почве (C_0), глубины загрязнения

| Вид НП | C_0 , г/кг | Глубина загрязнения, см | Приемы биорекультивации | Период достижения ОДК ¹ |
|------------|--------------|-------------------------|---|------------------------------------|
| Светлые НП | <15 | до 10 | Улучшение водно-воздушного режима почвы (рыхление, полив) | 3-4 месяца |
| | >15 | >10 | Улучшение водно-воздушного режима почвы (рыхление, полив); Внесение минеральных и органических удобрений; Внесение бактериального препарата на основе аборигенных УОБ ³ ; Посев трав, устойчивых к нефтяному загрязнению ⁴ . | 15 и более месяцев ⁵ |
| Темные НП | <5 | до 5 | Улучшение водно-воздушного режима почвы (рыхление, полив) | 3-4 месяца |
| | >5 | >5 | Внесение сорбента с последующим его сбором ² ; Улучшение водно-воздушного режима почвы (рыхление, полив); Внесение минеральных и органических удобрений; Внесение бактериального препарата на основе аборигенных УОБ ³ ; Посев трав, устойчивых к загрязнению почвы НП ⁴ . | 15 и более месяцев ⁵ |

Примечания. ¹ – В качестве ОДК нефтепродуктов приняты величины, рекомендованные Ю.И. Пиковским с соавторами (2003); ² – внесение сорбента целесообразно при наличии НП на поверхности почвы; ³ – внесение бактериального препарата целесообразно при низкой численности микроорганизмов в почве; ⁴ – проведение этапа фиторекультивации возможно при остаточном содержании углеводородов в корнеобитаемом слое почвы не более 10 г/кг; ⁵ – время очистки и восстановления почвы зависит от исходного уровня загрязнения.

Литература

1. Маслобоев В.А., Евдокимова Г.А., Губкина Т.Г., Мязин В.А., Фокина Н.В., Украинская К.В. Биоремедиация загрязненных нефтепродуктами почв в субарктическом регионе // Проблемы безопасности и эффективности освоения георесурсов в современных условиях: Материалы научно-практической конференции. Пермь. Горный институт УрО РАН. 2014. С. 146-149.
2. Мязин В.А. Изменение ферментативной активности почвы при ее загрязнении нефтепродуктами // Актуальные проблемы региональной экологии и биодиагностика живых систем: Материалы XI Всерос. научно-практ. конф.-выставки инновационных экологических проектов с междунар. участием. Киров: Изд-во ООО «Веси». 2013. С. 275-279.
3. Мязин В.А., Редькина В.В. Оценка возможности применения злаков *Phalaroides arundinacea* и *Festuca pratensis* для восстановления почв, загрязненных нефтепродуктами // Экологические проблемы северных регионов и пути их решения: материалы VI Всероссийской научной конференции с международным участием. Апатиты: Изд. КНЦ РАН. 2016. С. 125-129.
4. Мязин В.А., Редькина В.В. Влияние загрязнения почвы нефтепродуктами на рост *Secale cereale* L. и перспективы ее использования при фиторемедиации // Вестник МГТУ. 2016. Т. 19. №1/2. С. 217-221.

РЕАКЦИЯ ПРОРОСТКОВ ОВСА НА ВНЕСЕНИЕ БИОЧАРА В ЗАГРЯЗНЕННУЮ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПОЧВУ¹

А.И. Парамонова* **, П.С. Королёв*, А.П. Кирюшина**, М.М. Карпунин*

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

**Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Москва;
paramonova_1551@mail.ru

Биочар, или древесный уголь, позиционируется во многих источниках как почвоулучшитель. Он находит применение в сельском хозяйстве. По существу биочар представляет собой продукт пиролиза древесных остатков достаточно пористый, способный удерживать воду и сорбировать на своей поверхности различные частицы. В промышленных масштабах биочар активно производится за рубежом, а также рядом производителей в России [1]. Мы исследовали в лабораторных экспериментах влияние биочара (производства компании «Метаком») на преобразованные почвы агроценозов, отобранные из верхнего горизонта (0–20 см) в Калмыкии. (Haplic Phaeozems (Hyposodic, Oxyaquic)). Эффект биочара (5% по массе) оценивали в вариантах опыта с почвами при полиметаллическом искусственном загрязнении солями тяжелых металлов (по 5 ОДК Zn, Cu, Pb) по развитию проростков семян овса. Элюатный и аппликатный способы фитотестирования реализовывали в пластиковых планшетах согласно методике «Фитоскан» [2] после 7 суточной экспозиции образцов почв с добавками. Регистрировали изменение энергии прорастания семян, длину корней и ростков проросших семян относительно холодного опыта.

Полученные результаты аппликатного фитотестирования на проростках овса, при котором исследовали непосредственно почвенный субстрат, отражены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты фитотестирования на семенах овса на почвенном субстрате

| Вариант | Ростки | | | Корни | | | Энергия прорастания, E | | |
|--------------------------------|---------------|----------------------------------|--|-------|----------------------------------|--|------------------------|-----------------------------|------|
| | № повторности | Δ длина вегетативных органов, мм | Δ длина вегетативных органов в пробе, мм | № | Δ длина вегетативных органов, мм | Δ длина вегетативных органов в пробе, мм | № повторности | Кол-во проросших семян, шт. | E, % |
| Почва без добавок (контроль 1) | 9.1 | 36,67 | 50,14 | 9.1 | 57,00 | 61,50 | 9.1 | 10 | 100 |
| | 9.2 | 63,60 | | 9.2 | 66,00 | | 9.2 | 6 | 60 |
| Почва с биочаром (контроль 2) | 10.1 | 66,50 | 63,75 | 10.1 | 82,00 | 82,50 | 10.1 | 9 | 90 |
| | 10.2 | 61,00 | | 10.2 | 83,00 | | 10.2 | 10 | 100 |
| Почва с ТМ | 13.1 | 71,38 | 70,55 | 13.1 | 84,13 | 87,85 | 13.1 | 9 | 90 |
| | 13.2 | 69,71 | | 13.2 | 91,57 | | 13.2 | 10 | 100 |
| Почва с ТМ и биочаром | 14.1 | 80,57 | 87,62 | 14.1 | 98,57 | 101,45 | 14.1 | 8 | 80 |
| | 14.2 | 94,67 | | 14.2 | 104,33 | | 14.2 | 5 | 50 |

¹ Работа проводится при поддержке РФФИ (грант 18-04-01218-а).

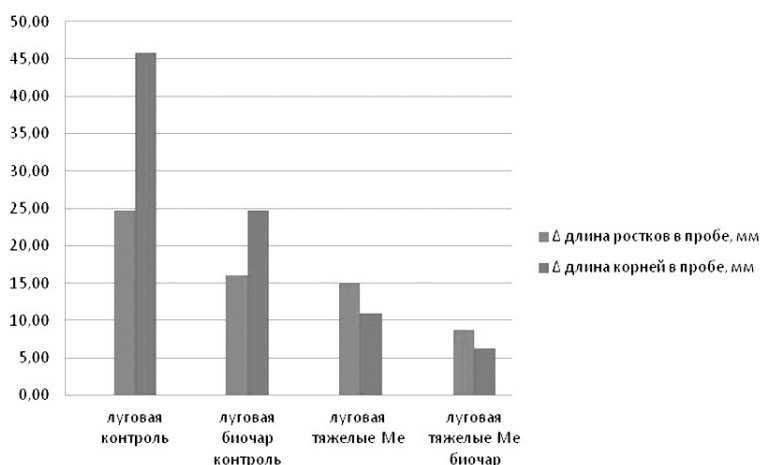


Рис. 1. Реакции проростков овса на почвенном субстрате (слева – средняя длина ростков в пробе, мм, справа – средняя длина корней в пробе, мм).

Из графика с почвенным субстратом (рис. 1) видно, что внесение тяжелых металлов негативно сказалось на росте проростков семян овса. Практически в два раза меньше длина ростков и корней на загрязненных тяжелыми металлами образца почв. На графике же с водной вытяжкой наблюдается обратный эффект (рис. 2). Рост вегетативных органов существенно превышает контрольный образец (табл. 2). Из этого можно сделать вывод о том, что основные загрязнители остались в почве.

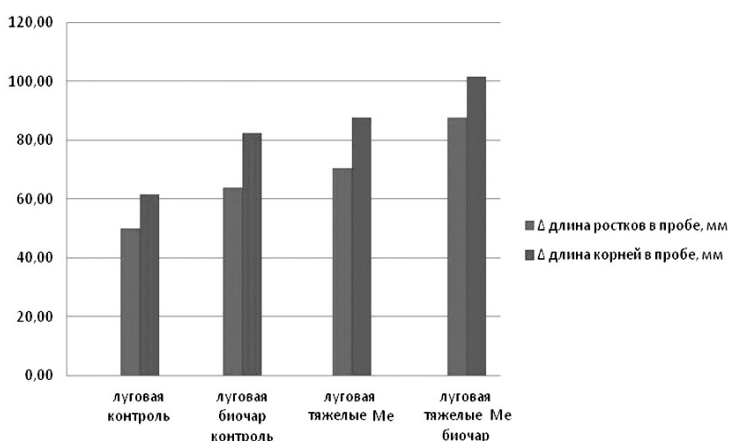


Рис. 2. Реакции проростков овса на водной вытяжке (слева – средняя длина ростков в пробе, мм, справа – средняя длина корней в пробе, мм).

Таблица 2. Результаты фитотестирования на семенах овса на водной вытяжке

| Вариант | Ростки | | | Корни | | | Энергия прорастания, E | | |
|--------------------------------|---------------|----------------------------------|--|---------------|----------------------------------|--|------------------------|-----------------------------|------|
| | № повторности | Δ длина вегетативных органов, мм | Δ длина вегетативных органов в пробе, мм | № повторности | Δ длина вегетативных органов, мм | Δ длина вегетативных органов в пробе, мм | № повторности | Кол-во проросших семян, шт. | E, % |
| Почва без добавок (контроль 1) | 9.1 | 23,83 | 24,67 | 9.1 | 43,17 | 45,79 | 9.1 | 11 | 92 |
| | 9.2 | 25,50 | | 9.2 | 48,42 | | 9.2 | 11 | 92 |
| Почва с биочаром (контроль 2) | 10.1 | 22,67 | 16,08 | 10.1 | 34,08 | 24,79 | 10.1 | 6 | 50 |
| | 10.2 | 9,50 | | 10.2 | 15,50 | | 10.2 | 5 | 42 |
| Почва с ТМ | 13.1 | 10,75 | 15,00 | 13.1 | 11,17 | 10,96 | 13.1 | 3 | 25 |
| | 13.2 | 19,25 | | 13.2 | 10,75 | | 13.2 | 6 | 50 |
| Почва с ТМ и биочаром | 14.1 | 9,42 | 8,79 | 14.1 | 8,50 | 6,25 | 14.1 | 3 | 25 |
| | 14.2 | 8,17 | | 14.2 | 4,00 | | 14.2 | 2 | 17 |

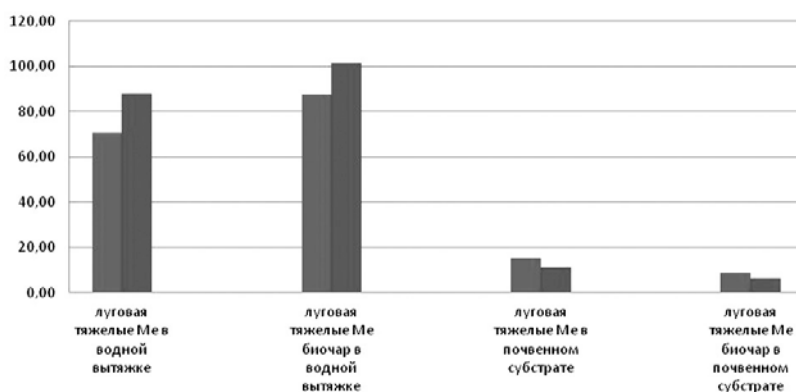


Рис. 3. Влияние внесения в образцы с тяжелыми металлами биочара на рост вегетативных органов овса (слева – средняя длина ростков в пробе, мм, справа – средняя длина корней в пробе, мм).

Эффект внесенного биочара, отражен на дополнительном графике. Анализировали загрязненные солями тяжелых металлов образцы, к которым добавляли биочар (рис. 3). В данном случае ярко выражено различие в изменении длины проростков при испытании водной вытяжки и почвенного субстрата. Данные по энергии прорастания E (в %), которая рассчитывается по формуле $E = (m/M) \cdot 100$, где m – число проросших семян, шт.; M – общее число семян, использованных для анализа, шт., представлены на рис. 4.

При сравнении энергии прорастания семян в водной вытяжке и почвенном субстрате наблюдается заметное угнетение этого показателя в вариантах с почвенным субстратом.

Прямой химический анализ содержания токсикантов в водной вытяжке показал их относительно невысокое содержание по сравнению с 5 ОДК внесенных в почву солей ТМ (табл. 3).

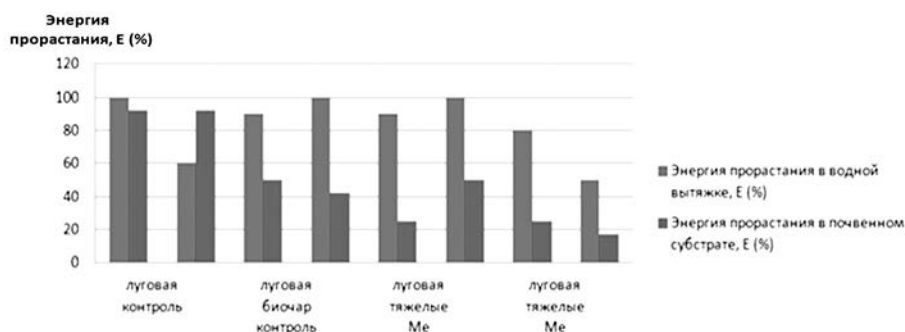


Рис. 4. Сравнение энергии прорастания семян овса в водной вытяжке и почвенном субстрате.

Таблица 3. Результаты химического анализа содержания элементов в водной вытяжке из образцов

| Элементы | Почва без ТМ | | Почва с добавлением солей Zn, Cu, Pb | | ПДК в воде, мг/л |
|-----------|--|--------------|--------------------------------------|---------------------|------------------|
| | Контроль (без добавок) | +биочар | +Zn, Cu, Pb | +Zn, Cu, Pb, биочар | |
| | Содержание элементов в водной вытяжке образцов почв при соотношении 1:100 (по массе), мг/л | | | | |
| Ti | 0,045 | 0,147 | 0,101 | 0,075 | |
| V | 0,009 | 0,015 | 0,007 | 0 | |
| Cr | 0,002 | 0,006 | 0 | 0 | |
| Mn | 0,015 | 0,02 | 0,024 | 0,023 | |
| Fe | 0,902 | 2,78 | 1,799 | 1,363 | 0,3 |
| Co | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Ni | 0 | 0,002 | 0,002 | 0,002 | |
| Cu | 0,006 | 0,007 | 0,035 | 0,036 | 0,1 |
| Zn | 0,044 | 0,117 | 0,148 | 0,173 | 1 |
| As | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | |
| Sr | 0,08 | 0,125 | 0,139 | 0,169 | |
| Pb | 0,079 | 0,002 | 0,028 | 0,081 | 0,03 |

Изменение показателей содержания химических элементов (для 9 элементов – цифры курсивом) наблюдается при внесении биочара в почвы без искусственного загрязнения ТМ. Это может свидетельствовать о привнесении этих элементов с биочаром. В вариантах с полиметаллическим загрязнением образцов, если можно говорить об избирательном сорбирующем эффекте биочара, то он обнаружен у половины элементов в образцах водной вытяжки, однако, практически не снизил содержание в водной вытяжке добавленных в почву поллютантов (Zn, Cu, Pb).

Таким образом, анализируя полученные данные о влиянии биочара при его относительно непродолжительной (7 сут.) экспозиции в образцах почв при полиметаллическом загрязнении нельзя однозначно говорить о положительном влиянии биочара с точки зрения сорбции тосикантов. Исследования будут продолжены с целью анализа более длительного воздействия внесенных добавок на фитотоксичность почв и сорбцию поллютантов биочаром.

Литература

1. <http://www.biochar-international.org/technology>
2. Методика измерения биологической активности гуминовых веществ методом фитотестирования («Фитотоскан») В. А. Терехова, О. С. Якименко, Л. П. Воронина, К. А. Кыдралиева. Доброе слово: Москва, 2014. С. 24.

ДЕТОКСИЦИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ, ГИМАТОМЕЛАНОВЫХ И ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПО ОТНОШЕНИЮ К ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛАМ¹

Л.В. Переломов*, О.И. Сизова**, А.Ю. Швыкин*, К.Б. Чилачава*, Ю.М. Атрощенко*

*Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула;

perelomov@rambler.ru

**Институт биохимии и физиологии микроорганизмов РАН, Пущино

Введение. Гуминовые вещества способны изменять химическое и физическое состояние тяжелых металлов в почве, оказывать влияние на их биологическую доступность и токсичность (Tang et al., 2014; Boguta and Sokołowska, 2016). Сложная структура гуминовых веществ создает возможности для широкого спектра химических взаимодействий с тяжелыми металлами и другими загрязнителями. Механизмы этих взаимодействий включают ионный обмен, комплексообразование, окислительно-восстановительные процессы, формирование гидрофобных связей, коагуляцию, пептизацию и т.д. (Пинский, 1997). Независимо от молекулярной массы гуминовые вещества обладают большим потенциалом как активные агенты в ремедиации загрязненных почв (Perminova and Hatfield, 2005). Нами было изучено влияние гуминовых веществ, гуминовых и гиматомелановых кислот на токсические свойства тяжелых металлов (цинка и свинца) для различных штаммов бактерий посредством определения минимальных ингибирующих концентраций металлов для изучаемых штаммов и сдвига этих концентраций в присутствии гуминовых веществ.

Объекты и методы. Препараты торфяных гуминовых веществ (гуминовые вещества и гуминовые кислоты) выделяли из низинного торфа Рязанской области методом Пономаревой и Николаевой (1961). Гиматомелановые кислоты выделяли из гуминовых кислот горячей этанольной экстракцией.

В работе были использованы штаммы микроорганизмов из Всероссийской коллекции микроорганизмов (г. Пущино, Московская область). *Pseudomonas chlororaphis* PCL1391 – природный ризосферный штамм Грамотрицательных бактерий, выделенный с поверхности корней растений незагрязненного участка. Синтезирует антибиотик феназин-1-карбоксаимид. Обладает активной колонизирующей способностью и высокой антагонистической активностью по отношению к фитопатогенным грибам, в частности, *Fusarium oxysporum*. Штамм *Pseudomonas fluorescens* 142 NF (PNF 142) – природный штамм Грамотрицательных бактерий, выделенный из почв, загрязненных нефтью. Обладает плазмидой деградации нафталина, деградации углеводов нефти. Штамм *Phodococcus* RS 67 – штамм природных Грамположительных бактерий, выделенный из почв, загрязненных нефтью. Способен к деградации углеводов нефти.

Минимальные ингибирующие концентрации нитратов свинца и цинка в минеральной питательной среде были определены в отсутствие и присутствии гуминовых веществ и двух их фракций методом, описанным Podolskaya et al. (2002). Детоксицирующую способность органических веществ по отношению к тяжелым металлам изучали в диапазоне концентраций элементов 0,1-1,5 мМ при концентрациях гуминовых веществ 50, 100, 200 мг/л.

Результаты и обсуждение. Детоксицирующая способность гуминовых веществ по отношению к цинку. Химические свойства гуминовых веществ разнообразны и определяются вхождением в их состав фракций с различной молекулярной массой и химическим строением – фульвокислот, гуминовых

¹ Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-04-00274).

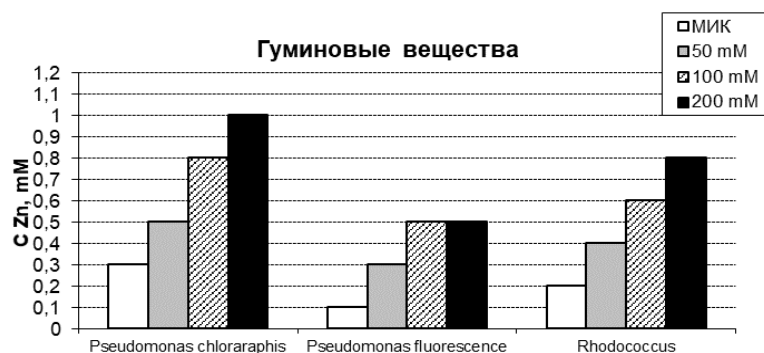


Рис. 1. Детоксицирующая способность гуминовых веществ по отношению к цинку.

кислот и гиматомелановых кислот. Жданова (2011) показала способность отдельных фракций гуминовых веществ диализировать через биологическую мембрану. Эта способность увеличивается в ряду: гуминовые кислоты – гумусовые кислоты – гиматомелановые кислоты – фульвокислоты. Также известно, что биологическая доступность гуминовых веществ возрастает в присутствии ионов металлов и с увеличением pH.

Изменение минимальных ингибиторных концентраций цинка для трех штаммов микроорганизмов в присутствии гуминовых веществ, извлеченных гидроксидом натрия, показано на рис. 1. Гуминовые вещества снижают токсичность цинка при всех концентрациях органических веществ для всех штаммов микроорганизмов. Минимальная ингибирующая концентрация при самой высокой концентрации органических веществ (200 мг/л) увеличилась для штамма *Pseudomonas fluorescens* в пять раз, для *Pseudomonas chlororaphis* – более чем в три раза, для штамма *Rhodococcus* – в четыре раза.

Результаты нашего эксперимента могут демонстрируют, что гуминовые вещества, извлеченные из торфа, значительно снижают токсичность цинка, вероятно за счет образования соединений (комплексов) с этим элементом, которые недоступны для микроорганизмов.

Фракция гуминовых кислот максимально из всех гуминовых веществ снижала токсичность Zn для всех рассматриваемых штаммов бактерий в минеральной среде (рис. 2). Для *Pseudomonas fluorescens* минимальная ингибирующая концентрация при самой высокой дозе органического вещества (200 мг/л) была увеличена в восемь раз, для *Pseudomonas chlororaphis* – в четыре раза, для *Rhodococcus* – в пять раз. Как известно, взаимодействие гуминовых кислот с ионами металлов ведет к образованию прочных металлоорганических комплексов. Этот вопрос был детально рассмотрен (Senesi, Loffredo, 2005). Характер взаимодействия металлов с гуминовыми кислотами зависит, в том числе, от типа катиона. Так катионы I группы («жесткие» ионы) взаимодействуют с функциональными группами гуминовых кислот по электростатическому механизму, в то время как связи «мягких» катионов III группы с гуминовыми кислотами носят ковалентный характер. Катионы II группы, к которым относятся изученные Zn^{2+} и Pb^{2+} , могут образовывать как электростатические связи, так и ковалентные.

Фракция гиматомелановых кислот оказывала наименьшее влияние на токсичность цинка (рис. 3). При всех добавленных дозах она не изменяла токсичность цинка для штаммов *Pseudomonas fluorescens* 142NF (pNF142) и *Rhodococcus* R67. При добавлении гиматомелановых кислот в питательную минеральную среду в количестве 50 и 100 мг/л не наблюдалось никаких изменений в токсичности Zn для *Pseudomonas chlororaphis* PCL1391. Только добавление гиматомелановых кислот в концентрации 200 мг/л привело к сдвигу минимальной ингибирующей концентрации цинка для *Pseudomonas chlororaphis*.

Гиматомелановые кислоты обычно имеют молекулярную массу от 5000 до 10000 Да (Ziechmann, 1993). Они содержат метоксильные, карбоксильные и гидроксильные группы. Для них характерно вы-



Рис. 2. Детоксицирующая способность гуминовых кислот по отношению к цинку.

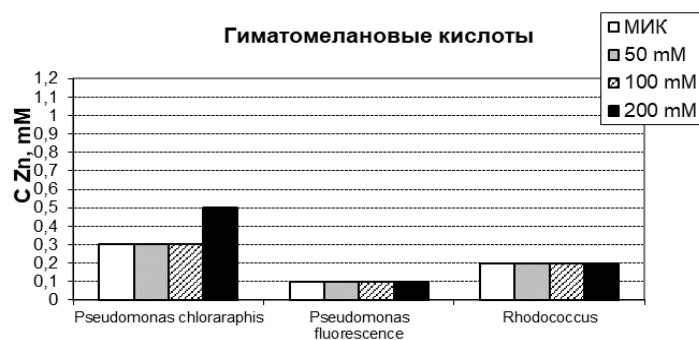


Рис. 3. Детоксицирующая способность гиматомелановых кислот по отношению к цинку.

сокое содержание углерода (более 60%) (Кононова, 1963). Хромато-масс-спектрометрические исследования показали, что вклад жирных кислот и других алифатических материалов в состав гиматомелановых кислот имеет важное значение и является преобладающим (Grimalt and Saiz-Jimenes, 1989). Они охватывают соединения с содержанием углерода в диапазоне C_{12} - C_{34} , образующиеся из биомассы и экскретов бактерий и высших растений. Несмотря на широкое разнообразие проанализированных почвенных образцов, никаких серьезных качественных различий в экстрактах гиматомелановых кислот не обнаруживается (Grimalt and Saiz-Jimenes, 1989). Возможно, что при низких концентрациях гиматомелановых кислот доминировали процессы формирования нестабильных или стабильных растворимых комплексов с цинком. Формирование комплексных соединений недоступных для микробов имело место при высоких концентрациях гиматомелановых кислот.

Детоксицирующая способность гуминовых веществ по отношению к свинцу. Изменение минимальных ингибиторных концентраций свинца для трех изученных штаммов микроорганизмов в присутствии гуминовых веществ приведено на рис. 4.

Интересно отметить, что гуминовые вещества вызывают абсолютно такое же увеличение минимальной ингибирующей концентрации Pb, как и фракция гуминовых кислот (рис. 4, 5). При добавлении свинца, также как и цинка, гуминовые кислоты снижали токсичность соединений металлов при всех концентрациях для всех штаммов. Однако, увеличение минимальной ингибирующей концентрации было несколько ниже для свинца, чем для цинка. Константа устойчивости комплекса между ионами Pb^{2+} и гуминовыми кислотами больше, чем константы устойчивости Zn^{2+} -гуматных комплексов (Kostic et al., 2013). Однако, свинец также может частично образовывать стабильные комплексы с органическими компонентами питательной среды, что снижает его реакционную способность по отношению к гуминовым кислотам.

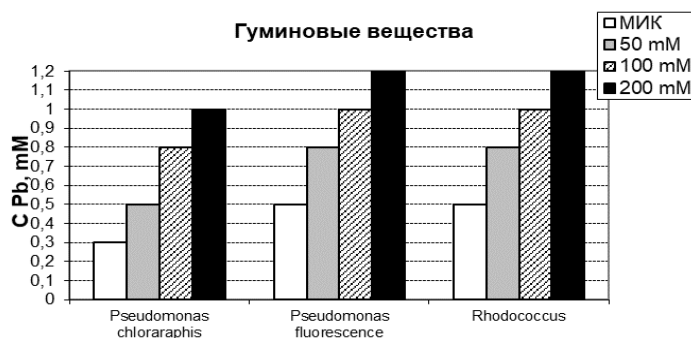


Рис. 4. Детоксицирующая способность гуминовых веществ по отношению к свинцу.

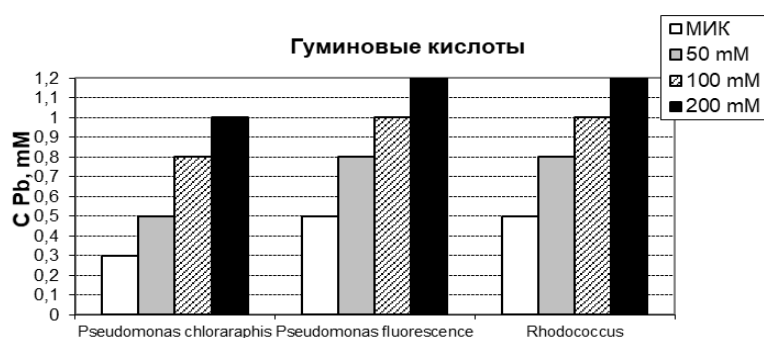


Рис. 5. Детоксицирующая способность гуминовых кислот по отношению к свинцу.

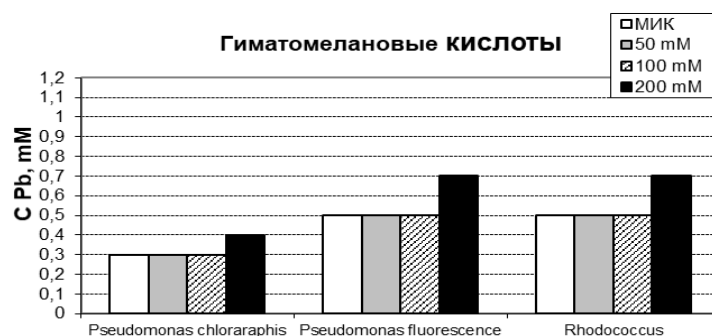


Рис. 6. Детоксифицирующая способность гиматомелановых кислот по отношению к свинцу.

Фракция гиматомелановых кислот оказывала детоксифицирующий эффект на все изученные штаммы, но только при максимальной концентрации органических веществ (200 мг/л) (рис. 6). Гиматомелановые кислоты рассматриваются в качестве промежуточных продуктов между гуминовыми и фульвокислотами, поэтому их соединения с тяжелыми металлами могут частично проникать в цитоплазму микроорганизмов и вызывать токсический эффект.

Заключение. Таким образом, при определенных условиях токсичность тяжелых металлов может быть уменьшена путем их комплексобразования с гуминовыми веществами. Степень снижения токсичности зависит от фракции гуминового вещества и свойств иона металла.

ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ БЕНЗ(А)ПИРЕНОМ НА СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ИСКУССТВЕННО ЗАГРЯЗНЕННОМ ЧЕРНОЗЕМЕ ОБЫКНОВЕННОМ¹

Я.А. Попилешко, С.Н. Сушкова

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону; jana.bysin@yandex.ru

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) - это соединения, состоящие из двух или более конденсированных бензольных колец. В природе ПАУ образуются в процессе пиролиза. Основными источниками эмиссии техногенных ПАУ в окружающую среду являются предприятия энергетического комплекса, автомобильный транспорт, химическая и нефтеперерабатывающая промышленность. В основе практически всех техногенных источников ПАУ лежат термические процессы, связанные со сжиганием и переработкой органического сырья: угля, древесины, мусора, пищи, табака и др. Однако, образование БаП может происходить и без процессов горения - при пиролизе, тлении, полимеризации.

Одним из важнейших представителей ПАУ является бенз(а)пирен (БаП). В окружающей среде БаП накапливается преимущественно в почве и в меньшей степени в воде, поскольку является нерастворимым в воде соединением. Из почвы он поступает в ткани растений и продолжает свое движение дальше по пищевой цепи. БаП относится к веществам первого класса опасности. Это вещества с чрезвычайно высоким опасным воздействием на окружающую среду, при этом изменения, вызываемые ими, необратимы. БаП - один из самых мощных и при этом широко распространенных канцерогенов. Он является индикатором загрязнения ПАУ и подлежит обязательному контролю во всех странах мира.

Цель работы – изучить влияние загрязнения почв БаП на содержание ПАУ в искусственно загрязненном черноземе обыкновенном.

Объекты и методы. Исследования проводили на черноземе обыкновенном в условиях модельно-лабораторного опыта, заложенного 27 марта 2016 года. Почву искусственно загрязняли БаП и инкубировали в полиэтиленовых сосудах объемом 4 л, на дно которых укладывали трехсантиметровый слой промытого битого стекла для обеспечения дренажа. В подготовленные сосуды вносили по 2 кг почвы, просеянной через сито с диаметром ячеек 2 мм. Схема опыта включала контроль (исходная почва без загрязнителя), фон (почва, в которую вносили чистый ацетонитрил), варианты с внесением стандартного раствора БаП в ацетонитриле из расчета 20, 200, 400 и 800 нг/г (что соответствовало 1, 10, 20 и 40 ПДК БаП в почве (Гигиенические нормативы. Москва, 2006) и эквивалентному уровню загрязнения почв импактной зоны НчГРЭС). Раствор БаП в ацетонитриле вносили на поверхность почвы. В ходе инкубирования почву периодически увлажняли дистиллированной водой до уровня наименьшей полевой влагоемкости. Повторность опыта трехкратная. Через два года инкубирования

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ № 5.948.2017/ПЧ, Гранта Президента РФ № МК-3476.2017.5 и грантов РФФИ № 16.35.60051, 16-05-00617а.

почву в сосудах перемешивали и анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения качественного и количественного состава ПАУ.

Результаты опыта. Результаты анализа показали, что фоновое содержание приоритетных ПАУ в исходной почве следующее: бифенил – $1,1 \pm 0,2$; антрацен – $3,1 \pm 0,5$; флуорантен – $32,9 \pm 4,8$; аценафтилен – $6,9 \pm 1,1$; пирен – $92,6 \pm 8,7$; бенз(а)антрацен – $8,1 \pm 1,2$; хризен – $74,6 \pm 9,6$; аценафтен – $0,2 \pm 0,1$; бенз(б)флуорантен – $20,6 \pm 1,8$; бенз(к)флуорантен – $3,2 \pm 0,7$; нафталин – $8,6 \pm 1,1$; флуорен – $6,2 \pm 0,9$; фенантрен – $46,9 \pm 2,4$; БаП – $16,3 \pm 1,3$ нг/г и т.д.

Фоновый уровень БаП в черноземе обыкновенном заповедной степи составляет около 18–20 нг/г, что сопоставимо с уровнем ПДК (20 нг/г). В исходно загрязненных почвах во второй год проведения модельного эксперимента обнаруживали от 84 (при 1 ПДК) до 99% (при 10 ПДК) от внесенных ПАУ, также, как и в первый год проведения модельного эксперимента. Степень деструкции ПАУ возрастала пропорционально увеличению его исходной концентрации в почве от 1 до 40 ПДК. Внесение одного растворителя (контроль с ацетонитрилом) лишь незначительно повлияло на исходное содержание загрязнителя в почве и степень трансформации ПАУ.

Результаты показывают, что процент снижения концентрации в черноземной почве, специально загрязненной разными дозами БаП, возрастает с увеличением дозы внесенного ксенобиотика. За два года модельного эксперимента в почвах, загрязненных БаП в концентрациях 20, 100, 400 и 800 мкг/кг, разложилось около 41, 83, 80 и 87% загрязнителя соответственно. В чистой контрольной почве (фоновой и обработанной ацетонитрилом) фоновый уровень БаП составлял 16–18 нг/г, что приближается к уровню ПДК.

Таким образом, показано, что с увеличением дозы внесения поллютанта в почву модельного эксперимента, закономерно возрастает содержание всех ПАУ, в большей степени БаП, а также других высокомолекулярных полиаренов, таких как пирен, флуорантен, хризен. Со временем их содержание снижается, что говорит о достаточно быстрой деструкции ПАУ в черноземе обыкновенном за два года проведения вегетационного опыта.

Работа рекомендована д.б.н., проф. Т.М. Минкиной.

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ БИОПРЕПАРАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ ПРИАРАЛЬСКОГО РЕГИОНА РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН¹

И.Ф. Пунтус, Л.И. Ахметов, Т.В. Фунтикова, А.Е. Филонов

Лаборатория биология плазмид ИБФМ им Г.К. Скрыбина РАН, Пуццоно, puntus66@mail.ru

Ухудшение экологической обстановки во многих странах мира связано с загрязнением окружающей среды нефтью и нефтепродуктами. Более половины мировых запасов нефти находится на территориях с жарким климатом, где специфика природных климатических условий вынуждает более тщательно подходить к выбору адекватного метода ремедиации загрязненных земель. Ежегодно Казахстан добывает более 50 млн. тонн сырой нефти и более 10,5 млн. газоконденсата, занимая 12-е место в мире по разведанным запасам нефти и конденсата, а в рейтинге ведущих нефтедобывающих держав находится на 23-м месте. Нефтегазоносные районы занимают площадь около 1,7 млн. км². Отличительной особенностью нефтяных загрязнений в Приаральском регионе Казахстана является то, что данная территория находится, главным образом, в климатической зоне резко континентального климата с преобладанием высоких температур в летний период, а почва представляет собой солончаки с содержанием соли 3–4% и очень низкими показателями влажности и содержания органического вещества. Последние исследования показали, что биоремедиация, основанная на принципе активизации почвенной микрофлоры, недостаточно эффективна в условиях высоких температур. Применение ассоциации штаммов бактерий для очистки почв и вод представляет собой экологически безопасный и перспективный подход для ликвидации последствий разливов нефти и нефтепродуктов в условиях жаркого аридного и резко континентального климата при повышенной солености почвы и воды.

Целью данной работы была разработка новых перспективных биопрепаратов и технологии для эффективной очистки экосистем от нефтяных загрязнений в условиях жаркого аридного климата.

Объектом исследования стали почвы Южно Тургайского прогиба, загрязненные нефтью. Образцы отбирали с территорий месторождения «Кумколь» (АО «Тургай Петролеум»), «Кумколь» (АО «Петро Казахстан»), «Таур» (ТОО «КазПетролГрупп») и «Ащисай» (АО КОР).

¹ Работа выполнена при поддержке Казахстанско-российского проекта №142 «Разработка концепции мониторинга загрязненных нефтью почв Приаральского региона и технологий их очистки с использованием новых биопрепаратов».

Таблица 1. Влажность почвы в образцах, отобранных на загрязненных участках на территории различных нефтяных месторождений Республики Казахстан

| Месторождение | Влажность, % |
|---|--------------|
| Замазученный грунт ППН, пункт приема нефти (Кумколь, «Петро Казахстан») | 4,3 |
| Грунт Тургай Петролеум (Кумколь, «Петро Казахстан») | 13,8 |
| Грунт НК КазПетроГрупп (Таур, Кызылординская область) | 3,0 |
| Замазученный грунт (Ащисай, АО НК «КОР») | 7,2 |

Качественное определение почв на загрязнение нефтью проводили методом ИК-спектрометрии. Содержание нефти в загрязненной почве определяли гравиметрическим методом. Изучение углеводородного состава нефти в почвенных образцах определяли с помощью газового хроматомакс-спектрометра.

Образцы почвы из нефтедобывающих месторождений Южно Тургайского прогиба по содержанию остаточной нефти (12–103 г/кг почвы) соответствуют уровню экологического загрязнения, когда требуется проведение биоремедиации для восстановления почвенных экосистем. Наибольшее загрязнение наблюдалось в почве Кумколь (АО «Тургай Петролеум») и Таур (ТОО «КазПетроЛГрупп»): 67 и 26 г/кг соответственно. Результаты хроматографического анализа показали, что в нефтях этих месторождений преобладают нормальные алканы (до 73%), изоалканы (до 12%), нафтены (до 7%) и арены (до 6%). Нефть месторождения Кумколь (АО «Петро Казахстан») несколько отличается от других исследуемых нефтей. Она содержит 61% алканов (в том числе 48% нормальные и 12% – изоалканы) и незначительное количество нафтенов и аренов (суммарно 1%), остальная часть (38%) приходится на кислород-, серу-, галогенсодержащие производные углеводородов.

Влажность почвы в исходных образцах определяли общепринятым весовым методом. Для этого навеску почвы 10 г в чашке Петри высушивали в сушильном шкафу при 95°C в течение 3 ч. Затем полученную сухую почву взвешивали, разницу в изменении веса относили на счет почвенной влаги и пересчитывали на вес сухой почвы, полученные значения свели в табл. 1.

Исследование общей численности гетеротрофных и нефтеокисляющих микроорганизмов в этих почвах оказалось низким – примерно 10^5 и 10^4 КОЕ/г соответственно. Из этих образцов были выделены и охарактеризованы чистые культуры аборигенных микроорганизмов-нефтедеструкторов, создана коллекция штаммов, способных утилизировать ароматические и алифатические углеводороды, перспективных для дальнейших исследований.

Из клеток исследуемых микроорганизмов была выделена тотальная ДНК по методике Ausubel et al. (2003). Проведена ПЦР с праймерами специфичными для генов 16S рДНК. Были получены и секвенированы ампликоны для идентификации штаммов. Очистку ПЦР-продуктов выполняли по протоколу QIAquick PCR purification Kit Protocol (QIAquick Spin handbook, 2008). Секвенирование проводили в лаборатории молекулярной генетики Института вирусологии им. Д.И. Иванова Минздрава РФ на секвенаторе Applied Biosystems 3130x1 с использованием набора для секвенирования BigDye v.3.1. Было прочитано 1400 пар нуклеотидов. Поиск гомологичных нуклеотидных последовательностей к анализируемым фрагментам генов выполняли с помощью программы BLAST.

Согласно результатам анализа нуклеотидных последовательностей фрагментов генов 16S рДНК все семь исследуемых штаммов принадлежат к роду *Rhodococcus*. Для четыре штаммов установлена видовая принадлежность – *Rhodococcus erythropolis*. Для трех штаммов установить видовую принадлежность не удалось, так как отсекументированные участки проявили 99% сходства к таковым участкам нескольких видов. Для дальнейшей характеристики микроорганизмов планируется использовать метод МАЛДИ (Матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация).

При выращивании на специфических субстратах (н-алканы, керосин, нефть, различные масла) многие микроорганизмы синтезируют биосурфактанты, которые могут экскретироваться в среду, либо накапливаться на поверхности клетки. Продукция биосурфактантов зависит от штамма микроорганизма, ростового субстрата и условий культивирования. Бактерии рода *Rhodococcus* являются одними из наиболее распространенных углеводород-окисляющих микроорганизмов, так как они легко приспосабливаются к экстремальным условиям среды – повышенной и пониженной температурам, колебаниям солености, пониженной влажности и т.д. Для исследуемых штаммов был проведен скрининг на способность к продукции биологических поверхностно-активных веществ (биоПАВ) при росте на среде, содержащей дизельное топливо. Микроорганизмы выращивали при периодическом культивировании на среде Эванса, содержащей дизельное топливо, в течение семи суток. Эмульгирующую активность оценивали визуально по методике Francey et al. и путем измерения поверхностного натяжения. По визуальной оценке все семь исследуемых штаммов продуцировали биоэмульгаторы.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал, показывающий, что процесс биодegradации поллютантов бактериями часто контролируются плазмидными генами.

Таблица 2. Биодegradация нефти в минеральной среде Эванса после культивирования исследуемых микроорганизмов-нефтедеструкторов в течение 10 суток при температуре 24°C и 4°C (за вычетом абиотической убыли)

| Штаммы | Дегradация нефти при 4 и 24°C, % | |
|------------|----------------------------------|------|
| | 24°C | 4°C |
| KZ1 | 54,8 | 29,5 |
| KZ2 | 54,7 | 24,5 |
| KZ3 | 35,5 | 25,8 |
| Ассоциация | 87,7 | 48,6 |

Кроме того, наличие конъюгативных плазмид биодegradации в клетках микроорганизмов-нефтедеструкторов может обеспечить перенос катаболических генов в клетки аборигенных микроорганизмов, расширяя их дегradативный потенциал и повышая эффективность очистки. Для выявления наличия плазмид в штаммах микроорганизмов использовали метод пульс-электрофореза, который показал, что все семь исследуемых эффективных штаммов-нефтедеструкторов содержат плазмиды размером от 20 до 1000 т.п.н., а в двух штаммах содержится по две плазмиды размерами 150 и 300 т.п.н.

С использованием специфичных праймеров у всех семи штаммов обнаружены гены, кодирующие ферментную систему *alk*, первым ферментом которой является мембранная алкангидроксилаза.

Был проведен эксперимент по изучению степени деструкции нефти исследуемыми штаммами в жидкой минеральной среде с 2% нефти при различных температурах в течение 10 дней (табл. 2). На основании определения степени деструкции нефти индивидуальными штаммами были составлены четыре ассоциации микроорганизмов – эффективных деструкторов углеводородов нефти. Методами гравиметрии и ИК-спектromетрии было установлено, что степень биодegradации нефти этими ассоциациями колебалась в пределах 25–49% при 4°C и в пределах 36–88% при 24°C.

Фракционный анализ остаточных углеводородов после биодegradации нефти позволил выбрать наиболее эффективную ассоциацию. С использованием капиллярной газожидкостной хроматографии была проведена количественная оценка остаточного содержания 13 различных ПАУ (от трех- до шестидерных), а также изучены особенности утилизации н-алканов в образцах, полученных после дегradации высоких концентраций нефти (15%) исследуемыми микробными ассоциациями. Показано, что наиболее эффективная ассоциация (*R. erythropolis* KZ1, *R. erythropolis* KZ2 и *Pseudomonas putida* KZ3) разлагала 48% исследуемых н-алканов и 38,9% ПАУ по сравнению со стерильным контролем.

Штаммы-нефтедеструкторы были проверены на наличие микостатической активности в отношении фитопатогенных микромицетов. В чашки Петри с картофельно-глюкозным агаром вносили суспензию спор тест-гриба. Поверх газона гриба в лунки вносили бактериальную суспензию инкубировали чашки в течение 3 суток при 28°C. Антагонистическую активность смешанной культуры (*R. erythropolis* KZ1, *R. erythropolis* KZ2 и *P. putida* KZ3) оценивали по величине диаметра зон ингибирования роста тест-грибов по результатам пяти повторностей. В качестве тест-объектов для анализа фунгицидной активности штаммов бактерий в работе использовали следующие фитопатогенные грибы: *Fusarium graminearum*, *Rhizoctonia solani* и *Gaeumannomyces graminis* var *tritici*.

Наиболее эффективная ассоциация (штаммы-нефтедеструкторы *R. erythropolis* и *P. putida*) обладает антагонистической активностью по отношению к фитопатогенным грибам родов *Fusarium*, *Rhizoctonia* и *Gaeumannomyces*, нанесение этих штаммов на газон микромицетов вызывало появление зон ингибирования (табл. 3).

В июне–июле 2017 г. были проведены испытания двух новых биопрепаратов на территории месторождения Кукурузы (Кызылординская обл., РК). Для проведения полевых работ были получены лиофилизированные биопрепараты с численностью микроорганизмов $8,0 \cdot 10^{10}$ КОЕ/г. В качестве контроля в полевых испытаниях служил нефтезагрязненный участок без обработки биопрепаратом, но с внесением аналогичной дозы минеральных удобрений.

Прямо на месте испытаний проводили активацию сухого биопрепарата. Для этого препарата растворяли в воде с добавлением дизельного топлива и аэрировали в течение 14–18 ч. При внесении биопрепарата в почву добавляли минеральные и органические удобрения. Для определения общей численности микроорганизмов и содержания нефти отбирали усредненные пробы из трех-четырех

Таблица 3. Радиус зон угнетения роста микромицетов бактериями-антагонистами при температуре 28°C

| Штаммы | <i>F. raminearum</i> | <i>R. solani</i> | <i>G. graminis</i> var <i>tritici</i> |
|---|---------------------------|------------------|---------------------------------------|
| | Зона подавления роста, см | | |
| Контроль <i>P. aureofaciens</i> BS1393 «Псевдобактерин-2» | 4,0 | 4,0 | 4,3 |
| Ассоциация штаммов KZ1, KZ2, KZ3 | 1,7 | 0 | 3,6 |

разных участков почвы каждые две недели. Через две-три недели биопрепараты вносили повторно. Результаты испытаний показали снижение концентрации нефти в почве на 70–80% за полтора месяца. Температура воздуха в этот период колебалась от 12 до 45° С.

Штаммы KZ1, KZ2 и KZ3, используемые в составе биопрепарата, были депонированы в РГП «Республиканская коллекция микроорганизмов» КН МОН РК, г. Астана. Подана заявка на патент РК «Ассоциация штаммов бактерий для удаления нефти и нефтепродуктов из грунтов и вод в условиях резко континентального и жаркого аридного климата» (Р.А. Нарманова, А.Е. Филонов, Н.О. Аппазов, И.Ф. Пунтус, Л.И. Ахметов, Т.В. Фунтикова). Изобретение представляет собой ассоциацию штаммов бактерий, которая эффективно утилизирует нефть и нефтепродукты в широком диапазоне температур (от 4°С до 50°С) и обладает микостатической активностью (подавляет фитопатогенные грибы). В состав ассоциации входят три штамма бактерий – *R. erythropolis* KZ1, *R. erythropolis* KZ2 и *P. putida* KZ3. Ассоциация может быть использована в засоленных (до 8% соли) грунтах и водах при рН в диапазоне от 4 до 9, а также при низкой влажности грунта (порядка 10%). Препарат эффективен при уровне загрязнения грунта до 15% (150 г нефти на 1 кг грунта), при более высоком загрязнении нужно уменьшить концентрацию нефтепродуктов доступными способами. Для максимального результата по удалению загрязнителя численность клеток ассоциации на очищаемой территории должна быть не менее 10^4 – 10^6 КОЕ/г грунта в зависимости от уровня загрязнения.

На основании полученных результатов была разработана стратегия очистки загрязненных территорий с использованием агротехнических и биоремедиационных мероприятий для конкретных нефтезагрязненных территорий Республики Казахстан.

АСПЕКТЫ АККУМУЛЯЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ У СИМБИОСИСТЕМЫ МУТАНТА ГОРОХА ПОСЕВНОГО¹

Я.В. Пухальский, С.И. Лоскутов, Т.С. Азарова, А.И. Шапошников, А.А. Белимов
ВНИИСХМ, РФ, Санкт-Петербург – Пушкин; puhalskyan@gmail.com

На сегодняшний день одной из основных проблем, препятствующих получению стабильных урожаев, является загрязнение сельскохозяйственных земель тяжелыми металлами (ТМ) [1,5]. Они не относятся к основным биогенным элементам, необходимым для роста растений и ранжируются по трем классам экологической опасности при загрязнении почв [7]. Наиболее часто встречается полиэлементное загрязнение. Воздействие комплекса элементов на растения во многом отличается от их реакции на отдельный элемент [4]. Однако механизмы их совместного поступления в растения еще недостаточно изучены. При этом известно, что токсикологический эффект зависит не только от суммарного содержания отдельных элементов в многокомпонентной смеси, но и от их взаимного воздействия. Установлено, что между ТМ и другими химическими элементами возможны аддитивные, антагонистические и синергические взаимоотношения [13].

Опасность загрязнения и поступления ТМ в растения напрямую связана с миграционной способностью и прочностью связывания (биологической доступностью) отдельного металла в разных типах почв. Например, в техногенно-трансформированных черноземах южного Приангарья и северо-восточного Китая среди ТМ наибольшей подвижностью и способностью к биоаккумуляции обладает Cd, а наименьшей – Pb [3]. В дерново-подзолистой почве по величине максимальной сорбции (Q_{max}) ТМ располагаются в ряд $Cu > Zn > Co > Cd$ [9].

В поведении ТМ в почвах особенно большую роль играет их взаимодействие с почвенно-поглощающим комплексом (ППК), которое в значительной степени зависит от органоминеральной составляющей различных типов почв. При этом, чем ниже концентрация ТМ в почве, тем выше энергия их взаимодействия с органическими комплексами [6]. Часть ТМ хелатируется корневыми экзометаболитами и компонентами выделяемой слизи. Часть ТМ мобилизуется в почве за счет ризосферной микрофлоры и продуктов ее жизнедеятельности (метаболизма) [2]. Однако основная часть поступающих в растения ТМ задерживается в корневой системе, как основной буферной зоне растений, а оставшая (в зависимости от биологических особенностей конкретного растительного организма) по ксилемному соку вместе с питательными веществами поступает в побеги и генеративные органы.

Изучение природы миграции и транслокации ТМ в различных типах почв, а также их аккумуляции в растительно-микробных сообществах может быть полезным в вопросах земледелия, связанных с планированием севооборота, включающих механизмы фиторекультивации (фитостабилизации) загрязненных сельскохозяйственных земель.

¹ Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 14-16-00137).

Целью данной работы было оценить действие кадмия и кобальта при моно- и полиэлементном искусственном загрязнении залежной дерново-подзолистой почвы на биомассу получаемого урожая растительно-микробной системы на основе гороха посевного (*Pisum sativum L.*) и аккумуляцию металлов в ее надземной части.

Объекты и метод. Исследования проводили на дикой линии гороха посевного – SGE и полученном на ее основе после ЭМС-мутагенеза генотипе SGECD^t, отличающимся повышенной устойчивостью к кадмию и кобальту [14,16].

Для создания растительно-микробного сообщества в почву интродуцировали штаммы эндокоризного гриба *Glomus sp. IFo*, клубеньковых бактерий *Rhizobium leguminosarum bv. viciae* и ассоциативных АЦК-утилизирующих бактерий *Variovorax paradoxus 5C-2* из коллекции ВКСМ (ФГБНУ ВНИИСХМ, СПб), способные повышать устойчивость бобово-ризобияльного симбиоза к загрязнению почв токсичными концентрациями ТМ [11]. В почву вносили раствор макро- и микроэлементов только перед посевом растений. Для этого почву проливали раствором (0,5 л/сосуд) с концентрацией солей (мг/кг): NH₄NO₃ – 15; K₂HPO₄ – 450; MgSO₄ – 65; CaCl₂ – 55; KCl – 65; H₃BO₃ – 4; MnSO₄ – 4; ZnSO₄ – 4; Na₂MoO₄ – 4. Дальнейшее внесение удобрений в виде подкормок, в период вегетации не предусматривалось, так как это могло нарушить развитие и действие микоризных грибов. ТМ вносили в виде растворов солей (CdCl₂ – 15 мг/кг; CoSO₄ – 50 мг/кг). Соль хлорид кадмия был выбран не случайно, поскольку соленость хлоридов сильно связана с усилением поглощения кадмия растениями из почвенного раствора, даже при очень низком его содержании [15,17]. Доказано, что влияние сопутствующих анионов на экстрагируемость поглощенных катионов ТМ убывает в порядке: хлориды > сульфаты > ацетаты > нитраты. Контролем в опыте служили сосуды с незагрязненной почвой и/или без интродукции микроорганизмов. Повторность в опыте четырехкратная.

Эксперименты проводились в летний период в теплице с естественным световым и температурным режимами на территории института с/х микробиологии (ФГБНУ ВНИИСХМ, СПб). Растения в количестве 5 шт. на сосуд (что соответствует норме 100 семян на 1 м²) выращивали в эмалированных сосудах без дна до фазы полного созревания семян (77 суток). Перед набивкой сосудов почву просеивали через сито с ячейками диаметром 5 мм и доводили до воздушно-сухого состояния. Агрохимические характеристики почвы определялись стандартными методами [8]: общий углерод 2,2%; общий азот 0,16%; подвижный фосфор 3,3 ± 0,6 мг P₂O₅/100 г; подвижный калий 7,0 ± 0,6 мг K₂O/100 г; сумма

Содержание тяжелых металлов в вегетативных и генеративных органах гороха посевного, выращенного на загрязненной тяжелыми металлами дерново-подзолистой почве, мг/кг

| Вариант | Побеги | | | | Семена | | | |
|-----------------------|---------|------|---------|-----|---------|------|---------|-----|
| | Cd | | Co | | Cd | | Co | |
| | Среднее | ±SE | Среднее | ±SE | Среднее | ±SE | Среднее | ±SE |
| SGE | 0,2 | 0,1 | 5,0 | 0,2 | 0,19 | 0,04 | 2,0 | 0,1 |
| SGECDt | 0,2 | 0,1 | 4,8 | 0,1 | 0,15 | 0,03 | 1,7 | 0,1 |
| SGE + MO | 0,4 | 0,1 | 4,5 | 0,1 | 0,11 | 0,04 | 1,5 | 0,1 |
| SGECDt + MO | 0,1 | 0,0 | 4,0 | 0,2 | 0,05 | 0,03 | 1,0 | 0,1 |
| SGE + Cd | 8,3 | 1,1 | 4,1 | 0,3 | 4,38 | 0,12 | 0,9 | 0,1 |
| SGECDt + Cd | 15,8 | 0,8 | 4,1 | 0,2 | 4,69 | 0,41 | 0,8 | 0,1 |
| SGE + Cd + MO | 13,8 | 1,7 | 3,8 | 0,2 | 5,14 | 0,45 | 0,7 | 0,1 |
| SGECDt + Cd + MO | 21,0 | 1,6 | 4,0 | 0,2 | 5,41 | 0,24 | 0,9 | 0,1 |
| SGE + Co | 0,3 | 0,1 | 23,4 | 0,7 | 0,04 | 0,01 | 7,8 | 0,1 |
| SGECDt + Co | 0,1 | 0,03 | 26,8 | 1,9 | 0,01 | 0,01 | 8,0 | 0,2 |
| SGE + Co + MO | 0,4 | 0,1 | 27,3 | 1,7 | 0,01 | 0,01 | 8,2 | 0,3 |
| SGECDt + Co + MO | 1,2 | 0,5 | 26,2 | 0,9 | 0,03 | 0,01 | 7,9 | 0,5 |
| SGE + Cd + Co | 13,4 | 1,9 | 19,1 | 2,5 | 3,96 | 0,29 | 5,7 | 0,4 |
| SGECDt + Cd + Co | 23,1 | 2,6 | 18,5 | 1,8 | 5,43 | 0,42 | 4,7 | 0,5 |
| SGE + Cd + Co + MO | 12,2 | 1,3 | 16,4 | 1,7 | 4,73 | 0,31 | 6,0 | 0,5 |
| SGECDt + Cd + Co + MO | 27,3 | 1,1 | 18,8 | 0,6 | 6,89 | 0,51 | 5,5 | 0,1 |

обменных оснований $5,9 \pm 0,2$ мг экв/100 г; $pH_{\text{сол}} 4,6 \pm 0,1$; $pH_{\text{вод}} 5,5 \pm 0,4$. Исходное содержание кадмия в почве $<0,5$ мг Cd/кг. Кислотность почвы была доведена до нейтральной путем известкования мелом. В ходе эксперимента влажность почвы поддерживалась на уровне 60% от полной влагоемкости (ППВ) путем ежедневного полива растений в утренние часы согласно расчетной формуле, основанной на весовом методе, учитывающем взаимосвязь биологических особенностей генотипов и метеорологических факторов региона [12].

Результаты. Как и ожидалось, при выращивании в загрязненной кадмием и/или кобальтом почве растительная биомасса мутанта гороха SGECDt значительно превышала биомассу гороха дикого типа. Различия между генотипами в большей степени проявлялись в растительной биомассе и количестве сформированных семян. Для определения аккумуляции ТМ в семенах и побегах, образцы размалывали отдельно до порошкообразного состояния и затем сжигали в графитовой печи DigiBlock (LabTech, Италия) в смеси концентрированной азотной кислоты и 38% перекиси водорода (1:1). Концентрацию ТМ определяли на спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu, Япония).

При совместном внесении металлов аддитивного негативного эффекта на рост растений не наблюдалось. Содержание кадмия в растениях обоих генотипов повышалось в присутствии токсичной концентрации кобальта. Напротив, содержание кобальта в растениях снижалось при внесении кадмия в почву. Похожий результат наблюдался и при интродукции микроорганизмов в почву (таблица). Это указывает на взаимодействие металлов в ризосфере по типу антагонизма. Этот результат согласуется с выводом о том, что при совместном поступлении кадмия и кобальта в почву, концентрация Cd в почвенном растворе возрастает в 4–6 раз, а Cd всего в 1,5 раза [9]. В результате увеличение концентрации металла в почвенном растворе способствует повышению его поступления в растения.

Выводы. Необходимо проведение дальнейших исследований по изучению влияния ТМ на растения при моно- и полиэлементном загрязнении разных типов почв в широком диапазоне их токсичных концентраций и условиях региональной зональности (флуктуации среды). Это позволит создать модель, описывающую влияние физиологической и биогеохимической составляющих в биогеоценозе растений для лучшего понимания поведения металлов в сорбционных и ионообменных процессах при рекультивации загрязненных почв.

Литература

1. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. – СПб.: Изд-во ПИЯФ РАН, 2008. – 216 с.
2. Белимов А.А., Тихонович И.А. Микробиологические аспекты устойчивости и аккумуляции тяжелых металлов у растений // Сельскохозяйственная биология. – 2011. – №3. – С. 10-15.
3. Белоголова, Г.А., Гордеева, О.Н., Коваль, П.В., Джао, К.Х., Гао Г.Л. Закономерности распределения и формы нахождения тяжелых металлов в техногенно-трансформированных черноземах южного Приангарья и северо-восточного Китая // Почвоведение. – 2009. – №4. – С. 429-440.
4. Елькина Г.Я. Реакция растений на полиэлементное загрязнение подзолистых почв тяжелыми металлами // Агрохимия. – 2017. – №7. – С. 78-85.
5. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.
6. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М: Мир, 1989. – 439 с.
7. Колесников С.И., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф., Пономарева С.В. Ранжирование химических элементов по их экологической опасности для почвы // Доклады Российской Академии сельскохозяйственных наук. – 2010. – №1. – С. 27-29.
8. Крейер, К.Г., Т.А., Банкина, Н.Е., Орлова, Г.М. Юрьева Практикум по агрохимическому анализу почв. СПб: Изд-во СПбГУ. 2005. 88 с.
9. Круглов, С.В., Анисимов, В.С., Лаврентьева, Г.В., Анисимова, Л.Н. Параметры селективной сорбции Co, Cu, Zn и Cd дерново-подзолистой почвой и черноземом // Почвоведение. – 2009. – №4. – С. 419-428.
10. Лаврентьева Г.В., Круглов С.В., Анисимов В.С. Динамика катионного состава почвенного раствора известкованной дерново-подзолистой почвы при загрязнении Co и Cd и изменении pH // Почвоведение. – 2008. – №9. – С. 1092-1100.
11. Малков Н.В., Зиновкина Н.Ю., Сафронова В.И., Белимов А.А. Повышение устойчивости бобово-ризобиального симбиоза к кадмию с помощью ризосферных бактерий, содержащих АЦК деаминазу // Достижения науки и техники АПК. – 2012. – №9. – С. 53-57.
12. Пухальский Я.В., Лоскутов С.И. Мониторинг и прогнозирование динамики полива симбиотической системы гороха посевного на загрязненной тяжелыми металлами почве в условиях тепличного опыта // Известия Оренбургского Государственного Аграрного Университета. – 2017. – №6(68). – С. 240-245.
13. Титов А.Ф., Таланова В.В., Казнина Н.М. Физиологические основы устойчивости растений к тяжелым металлам. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. – 77 с.
14. Belimov A.A., Malkov N.V., Puhalsky J.V., Safronova V.I., Tikhonovich I.A. High specificity in response of pea mutant SGECDt to toxic metals: Growth and element composition // Environmental and Experimental Botany. 2016. Vol.128. P. 91-98.
15. López-Chuken U.J., López-Domínguez U., Parra-Saldivar R., Moreno-Jiménez E., Hinojosa-Reyes L., Guzmán-Mar J.L., Olivares-Sáenz E. Implications of chloride-enhanced cadmium uptake in saline agriculture:

- modeling cadmium uptake by maize and tobacco // International Journal of Environmental Science and Technology. 2012. Vol.9. P. 69-77.
16. Tsyganov V.E., Belimov A.A., Borisov A.Y., Safronova V.I., Georgi M., Dietz K.-J., Tikhonovich I.A. A chemically induced new pea (*Pisum sativum* L.) mutant SGECDt with increased tolerance to and accumulation of cadmium // Annals of Botany. 2007. Vol. 99. P. 227-237.
17. Weggler K., McLaughlin M.J., Graham R.D. Effect of chloride in soil solution on the plant availability of bi-
osolid-borne cadmium // Journal of Environmental Quality. 2004. Vol.33(2). P. 496-504.

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ТОКСИЧНОСТИ ПОЧВ ПРИ ИНТРОДУКЦИИ МИКОДЕСТРУКТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Г. Рычагова*, М.Б. Пряженникова*, В.Л. Мокеева*, Ю.Л. Ковальчук**,
В.А. Карпов**, В.А. Терехова* **

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; letap.msu@gmail.com

**Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Москва; wtc-karpov@rambler.ru

Стремительное распространение и накопление полимерных отходов в почве и водных средах создает большую экологическую угрозу. Согласно имеющимся данным в период с 1950 по 2015 гг. в мире произведено 8,3 млрд т пластика, 6,3 млрд т которого сейчас приходится на мусор [1]. Подавляющее количество наименований всех пластмассовых изделий (около 95%) выходит из употребления после очень короткого периода использования. Расчеты показывают, что лишь 14% пластиковой упаковки попадает на переработку, 14% – сжигается, что отрицательно влияет на окружающую среду, 40% – поступает на организованные, а 32% – на несанкционированные свалки [2]. Производство полимерных материалов, относимых к разряду биоразлагаемых, считается большим успехом современной химии и биотехнологии. Одновременно малоизученными и слабо проработанными остаются вопросы, связанные с организацией их утилизации.

Практический и теоретический интерес представляет изучение влияния условий окружающей среды на скорость биодеструкции, возможность стимуляции активности микроорганизмов-биодеструкторов, а также контроль образования токсичных веществ по ходу биоразложения полимерных отходов.

Цель работы изучить экологическую токсичность почвенных образцов, в которых экспонировались полимерные материалы (пленки) для поиска возможности стимуляции деградации полимерных пленок путем их обработки суспензией спор штамма *Aspergillus niger* van Tieghem.

Объекты и методы. Эксперименты проводили в лабораторных условиях с образцами дерново-подзолистой почвы (предварительно стерилизованной дробным автоклавированием и нестерильной почвой). Почву раскладывали в чашки Петри по 12 г (на сухой вес) и помещали в эксикатор и термостат. В качестве испытуемых полимерных материалов использовали фрагменты упаковочной тары – пластиковые пакеты с маркировкой, указывающей на их принадлежность к биоразлагаемым материалам. Пленки нарезали полосками размером 2 на 8 см. В каждую чашку Петри помещали по 4 фрагмента пленки. Образцы выдерживали в термостате при температуре 28°C (что соответствует ГОСТ 9.049-91) в течение 28 сут., влажность поддерживали на уровне не менее 60% от полной влагоемкости. Повторность в опыте трехкратная.

В экспериментах использовали штамм микромицета *A. niger* van Tieghem из коллекции микодеструкторов кафедры микологии и альгологии МГУ имени М.В. Ломоносова. Штамм был выделен из поврежденных промышленных материалов сотрудниками группы биоповреждений.

Проводили сравнение токсичности почвы при экспонировании полимерных пленок в следующих вариантах эксперимента:

- a. стерилизованная почва (контроль);
- b. стерилизованная почва с внесением суспензии спор *A. niger*;
- c. нативная почва;
- d. нативная почва с внесением суспензии спор *A. niger*.

По окончании экспозиции оценивали экотоксичность почвенных образцов элюатным методом. Подготовку проб почв к биотестированию проводили стандартным способом как описано в [3]. В работе использовали стандартные методики биотестирования, зарегистрированные в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (ФР), краткое описание которых дано ранее [4]. Токсичность оценивали по выживаемости тест-культур цериодафний (ФР.1.39.2007.03221) и инфузорий (ФР.1.39.2006.02506, ПНД ФТ 16.1:2.3:3.10-06), а также по изменению биолуминесценции генномодифицированной культуры *E. coli* в составе препарата «Эколом» на приборе «Биотокс-10» в соответствии с (ПНД Ф Т 16.1:2.3:3.8-04). Предварительно проверяли чувствительность тест-культур по модельному токсиканту [5].

Таблица 1. Показатели биолюминесценции на приборе «Биотокс» (имп/с) бактериального препарата Эколюм под воздействием экстракта из почвенных образцов через 28 сут. экспозиции полиэтиленовой пленки с добавлением суспензии спор *A. niger* van Tieghem

| Почва стерилизованная | | |
|-------------------------|----------|-------------------|
| Повторности | контроль | + <i>A. niger</i> |
| 1 | 21851 | 22477 |
| 2 | 21851 | 28053 |
| 3 | 21851 | 31277 |
| 1 | 19547 | 25471 |
| 2 | 19547 | 23750 |
| 3 | 19547 | 24186 |
| Почва нестерилизованная | | |
| Повторности | контроль | + <i>A. niger</i> |
| 1 | 18787 | 29176 |
| 2 | 18787 | 30901 |
| 3 | 18787 | 24581 |
| 1 | 20332 | 36759 |
| 2 | 20332 | 32703 |
| 3 | 20332 | 36225 |

Таблица 2. Оценка экотоксичности почвы после экспозиции с отходами полиэтиленовой пленки и культурой *A. niger* van Tieghem по смертности инфузорий

| Почва стерилизованная | | Почва нестерилизованная | |
|---|-------------------|-------------------------|-------------------|
| Контроль | + <i>A. niger</i> | Контроль | + <i>A. niger</i> |
| Исходное количество инфузорий / количество выживших (шт.) | | | |
| 5/5 | 9/8 | 8/8 | 9/9 |
| 5/5 | 7/6 | 9/8 | 8/8 |
| 5/5 | 5/4 | 5/5 | 7/7 |
| 7/7 | 6/5 | 6/5 | 7/7 |
| 6/6 | 9/7 | 7/6 | 7/7 |
| 28/28 | 36/30 | 35/32 | 38/38 |
| Количество погибших инфузорий, % | | | |
| 0 | 16,7 | 8,6 | 0 |

Результаты и обсуждение. Результаты биотестирования почвенных образцов с экспонированными полимерными пленками (зараженными или незараженными спорами грибов *A. niger*) на трех битест-системах значительно различались между собой, что отражает разную чувствительность исследованных тест-организмов по отношению к загрязненным почвам.

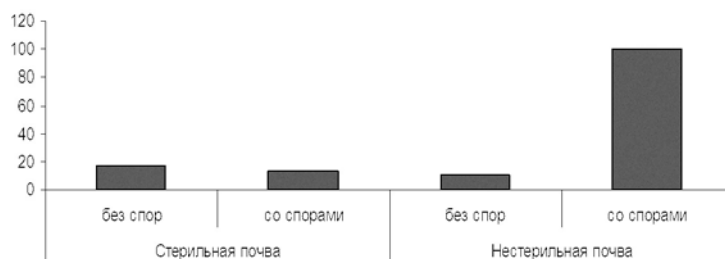
Наименее чувствительной оказалась бактериальная тест-система, в которой не выявлено значимых различий по показателю интегральной токсичности между вариантами эксперимента. В табл. 1 показана биолюминесценция (имп./с) в почвенных пробах, измеренная на приборе «Биотокс» в водных экстрактах из образцов стерильной и нестерильной почвы, экспонированной с образцами пленки (обработанные и необработанные суспензией спор *A. niger*).

Биотестирование с использованием инфузорий *Paramecium caudatum* показало, что в образцах стерилизованной почвы не происходит накопления токсичных продуктов, так как все особи инфузорий выживали. При инкубировании стерилизованной почвы с пленкой, обработанной суспензией спор аспергилла токсичность, которая превышала пороговое значение 10% и достигала 16,7% (табл. 2). Скорее всего, она обусловлена метаболической активностью интродуцированной культуры аспергилла. В образцах нестерилизованной почвы смертность инфузорий в анализируемой выборке была ниже порогового уровня (10%) и составила 8,6% без спор аспергилла, а в стерильной почве с добавлением спор все особи выжили.

Третья тест-система, основанная на реакциях цериодафний *C. affinis*, является наиболее чувствительной по сравнению с двумя предыдущими биотест-системами по многим ранее сделанным наблюдениям.

В опытах с *C. affinis* почвенные экстракты (из-за небольшой массы) разбавляли культивационной водой в два раза. Даже в этом случае оказалось, что в варианте со стерилизованной почвой и спорами микодеструктора *A. niger*, нанесенными на пленки, токсичность была очень высокой и превышала эффективную дозу LD₅₀₋₄₈ (рисунок).

В отличие от двух других тест-культур, биотестирование по выживаемости рачков цериодафний показало, что образцы нестерильной почвы со спорами *A. niger* в сочетании с нативной микробио-



Оценка экотоксичности почвенных образцов после экспозиции в них полимерной пленки со спорами *A. niger* и без добавления грибных спор по результатам смертности цериодафний *C. affinis* (в процентах).

той оказывают острое токсическое действие. Эти данные подтверждают более высокую чувствительность ракообразных по сравнению с другими тест-культурами. Важно отметить, что в многочисленных публикациях, посвященных широкому распространению и экологической опасности микропластика в мировом океане, указывается, что в первую очередь токсическая реакция наблюдается в звеньях трофической цепи, которые обеспечиваются зоопланктоном, включая дафний и цериодафний [6].

Заключение. Продолжительность 28-суточной экспозиции образцов полимерной пленки с грибами в почве оказалась недостаточной для заметной деструкции данного биоразлагаемого материала. Во всяком случае, при визуальном анализе образцов полимерной пленки явной деградации материалов не наблюдалось. В отличие от контрольных образцов (стерилизованная почва) в опытных вариантах нестерильной почвы с микодеструкторами было заметно нарушение гладкой и изначально блестящей поверхности полимерной пленки. Кроме того, наблюдали появление беловато-сероватого налета на поверхности образцов со спорами аспергилла, что можно связать лишь с начальным этапом биоразрушения под действием органических кислот и других метаболитов почвенной микробиоты и интродуцированного штамма микодеструктора.

Таким образом, по итогам проведенных исследований нельзя утверждать, что обнаруженная в почвенных образцах токсичность обусловлена именно продуктами деградации полимерного материала. Скорее всего, токсическое действие на тест-организмы оказывают некоторые метаболиты почвенной микробиоты, оказывающие токсическое действие на цериодафнии. Интродукция активного биодеструктора *A. niger* значительно увеличила токсичность почв. Биоразлагаемость полимерных материалов прежде всего зависит от составляющих элементов [7,8]. Вместе с тем, следует подчеркнуть, что необходимо исследовать и контролировать возможность и условия появления токсичных продуктов биодegradации полимерных материалов, равно как и накопление биологически активных метаболитов микроорганизмов, заселяющих полимерные материалы в природной среде.

Литература

1. Geyer R, Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* 19 Jul 2017:Vol. 3, no. 7, e1700782 DOI: 10.1126/sciadv.1700782
2. Jambeck J. R., Geyer R, Chris Wilcox et al. Plastic waste inputs from land into the ocean *Science* 13 Feb 2015:Vol. 347, Issue 6223, pp. 768-771 DOI: 10.1126/science.1260352
3. Вавилова В. М., Терехова В. А. Условия отбора и подготовки проб для некоторых методов биотестирования вод, почв и отходов. Макс Пресс МГУ Москва, 2009. С. 40.
4. Терехова В.А., Гершкович Д.М., Гладкова М.М. и др. Биотестирование в экологическом контроле. ГЕОС Москва: 2017. С. 70.
5. Федосеева Е. В., Сапункова Н. Ю., Терехова В. А. Практическая экотоксикология: оценка чувствительности биотест-культур. ГЕОС Москва, 2016. С. 54.
6. Frydkjær CK, Iversen N, Roslev P. Ingestion and Egestion of Microplastics by the Cladoceran *Daphnia magna*: Effects of Regular and Irregular Shaped Plastic and Sorbed Phenanthrene. *Bull Environ Contam Toxicol*. 2017 Dec; 99(6):655-661.
7. Легонькова О. А., Сухарева Л. А. Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых. М.: РадиоСофт, 2004. 272 с.
8. Смирнов В. Ф., Мочалова А. Е., Смирнова О. Н., и др. Деструкция микромицетами композиционных материалов на основе природных синтетических полимеров. Поволжский экологический журнал. 2011. № 4. С. 537 – 541.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОРГАНОФОСФОНАТАМИ ПОЧВ ПУТЕМ МИКРОБНОЙ РЕМЕДИАЦИИ
А.В. Свиридов, Т.В. Шушкова, Д.О. Эпиктетов, И.Т. Ермакова, А.А. Леонтьевский
 ИБФМ им. Г.К. Скрябина РАН, Пуцзино; alhummen@rambler.ru

В настоящее время во многих регионах планеты остро стоит проблема интенсивного поступления в окружающую среду «органофосфонаты» (ОФ) – устойчивых соединений, содержащих в своей

структуре трудно гидролизуюмую С-Р связь – ковалентную связь между углеродом и фосфором. Основная доля синтетических ОФ применяется в сельском хозяйстве в качестве пестицидов. Так, *N*-фосфометилглицин, известный под коммерческим наименованием «Глифосат» (ГФ), является действующим компонентом повсеместно применяемых неселективных гербицидов (Раундап, Граунд Био, Ураган и др.). Объемы его поступления в окружающую среду достигают 1 млн. тонн в год. ГФ используется не только в сельском хозяйстве, но также в лесоводстве и ландшафтном дизайне в пределах городов. Во многих странах мира различные количества ГФ обнаруживают в почвах, почвенных стоках и водоемах. Информация о воздействии ГФ (а также ряда ОФ, являющихся предшественниками или продуктами деградации ГФ) на окружающую среду крайне противоречива. Этот вопрос вызывает значительный интерес в научном сообществе, о чем свидетельствует резко возросшее число публикаций по данной тематике.

Исходя из современных представлений, основной вклад в деградацию ГФ и его производных в природных условиях вносят микроорганизмы: бактерии, сине-зеленые водоросли и микромицеты. Разложение ГФ под воздействием химических или физических факторов среды протекает медленно и приводит к накоплению устойчивого продукта первичной деградации ГФ – аминотилфосфоновой кислоты (АМФК), также содержащей С-Р-связь и проявляющей токсические свойства в отношении растений и животных. Таким образом, весьма актуальным представляется поиск и изучение бактериальных штаммов-деструкторов, способных к быстрой деградации ГФ, АМФК и аналогичных органофосфонатов. Интенсивность биодеградации зависит от многих условий: структуры почвы, ее сорбционной способности, особенностей климата, глубины миграции ГФ по вертикальному почвенному профилю, размера и активности микробной популяции и т.д. Бактерии-деструкторы, пригодные для ремедиации загрязненных ОФ территорий, должны обладать целым рядом важных характеристик: 1) способностью минерализовать ГФ, АМФК и другие ОФ либо превращать их в нетоксичные соединения; 2) выживаемостью в полевых условиях после интродукции в места загрязнений; 3) непатогенностью для животных и растений; 4) не должны препятствовать восстановлению нормальной почвенной биоты после окончания ремедиации.

Изучение процесса биодеградации ОФ почвенными бактериями осложняется из-за недостатка информации о ферментных системах, обеспечивающих минерализацию ОФ и их генетических детерминантах, относительно небольшим числом выделенных и описанных штаммов-деструкторов ОФ, сложностью качественного и количественного определения содержания ГФ и других ОФ в почве. В связи с этим была поставлена задача выделить и изучить природные бактерии-деструкторы ГФ, исследовать влияние ГФ на биологическую активность дерново-подзолистой почвы, подвергшейся сильному загрязнению этим ксенобиотиком, и оценить возможность ее ремедиации с помощью высокоэффективных бактерий-деструкторов ГФ.

Бактерии-деструкторы ГФ выделяли из почв сельхозугодий Белгородской области и Краснодарского края, регулярно обрабатываемых ГФ. Кроме того бактерии выделяли из почвы садовых участков Московской области, где ГФ применялся эпизодически. Бактериальные штаммы выделяли с помощью метода накопительных культур на минеральной среде с ГФ (500 мг/мл) в качестве единственного источника фосфора и глутаминовой кислоты или глюкозы в качестве источника углерода.

Из образцов почв Белгородской области было выделено 18 штаммов бактерий, способных к росту в присутствии ГФ. Лишь один из них (*Ochrobactrum* sp. G2) утилизировал гербицид в жидких средах как источник фосфора с высоким выходом биомассы - более 2,5 г/л. Среди 17 чистых культур бактерий, выделенных из почв Краснодарского края и растущих в присутствии ГФ, штамм *Ochrobactrum anthropi* GPK 3 мог использовать ГФ в качестве источника фосфора в жидких средах и достигал высокого значения биомассы (2,5–3,0 г/л). Остальные 16 штаммов принадлежали к роду *Achromobacter*. Пять культур, первоначально не способных к потреблению ГФ, удалось адаптировать к утилизации этого гербицида в качестве единственного источника фосфора, но с относительно низкой эффективностью. В отличие от них, штамм *Achromobacter* sp. Kg 16 был способен утилизировать ГФ непосредственно после выделения из накопительной культуры, но достигал меньших значений биомассы относительно представителей рода *Ochrobactrum* (не более 1,0 г/л), причем попытки его адаптации к ГФ с целью улучшения ростовых характеристик не дали результатов.

подавляющее большинство выделенных штаммов были способны потреблять наиболее химически стойкий ОФ – метилфосфоновую кислоты (МФК) и некоторые другие фосфонаты в качестве источников фосфора (данные не приведены) и существенно различались лишь по способности утилизировать ГФ. Попытки выделить бактерии-деструкторы ГФ из почв Подмосковья, не обрабатываемых гербицидом на регулярной основе, были неудачны. Можно констатировать, что способность почвенных бактерий к эффективной утилизации ГФ как источника фосфора в чистых культурах является относительно редким признаком и требует для своего появления постоянного присутствия ГФ в почве как фактора селективного давления. Отдельные деструкторы ГФ и других ОФ, принадлежащие к роду *Ochrobactrum*, также описаны в литературе, что хорошо согласуется с нашими данными.

Таблица 1. Наиболее активные деструкторы ОФ, отобранные из лабораторной коллекции

| Штамм-деструктор | Биомасса при росте на среде с ГФ, г/л | ОФ, утилизируемые как источник фосфора | Первичный продукт деградации ГФ |
|--------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------|
| <i>O. anthropi</i> GPK 3 | 3,0 | ГФ, МФК, АМФК, ацетил-ГФ | АМФК |
| <i>Ochrobactrum</i> sp. G2 | 3,1 | ГФ, МФК | не определен |
| <i>Achromobacter</i> sp. Kg 16 | 1,0 | ГФ, МФК, АМФК | ацетил-ГФ |

Из созданной нами коллекции культур для дальнейшей работы были отобраны три штамма: *O. anthropi* GPK 3 и *Achromobacter* sp. Kg 16 из почв Краснодарского края, а также *Ochrobactrum* sp. G2 из почв Белгородской области. Они обладают наилучшими показателями биодеструкции ГФ, наиболее устойчивы к его токсическому воздействию и отвечают приведенным выше требованиям к бактериям-деструкторам. Были разработаны методы количественного и качественного ВЭЖХ-анализа ГФ, АМФК, МФК и других ОФ как в нативном виде, так и в виде ацильных, бензоильных и дансильных производных, позволившие оценивать деградацию этих соединений в жидких средах, некоторых почвах, а также обнаруживать активность соответствующих ферментных систем в гомогенатах клеток бактерий-деструкторов.

Изучение ферментативных путей деградации ОФ у трех отобранных штаммов показало, что все они расщепляют МФК с помощью ферментного комплекса «С-Р лиаза». Кроме того, все штаммы способны утилизировать природный ОФ цилиатин по фосфонатазному пути, но различаются по механизмам деструкции ГФ. *O. anthropi* GPK 3 расщепляет ГФ по оксидоредуктазному пути с образованием АМФК, которая утилизируется внутриклеточно через последовательные реакции переаминирования и гидролиза. Первичный метаболит ГФ у *Ochrobactrum* sp. G2 имеющимися методами не выявлялся, что говорит либо о новом механизме деградации гербицида, либо о высокой скорости минерализации продуктов его расщепления. У *Achromobacter* sp. Kg 16 обнаружен уникальный механизм ацетилирования ГФ. Физиологически нейтральный ацетил ГФ в небольших количествах выделялся во внешнюю среду. В табл. 1 приведены сравнительные характеристики трех исследованных штаммов при их росте на жидкой среде с ГФ.

Для экспериментов с почвой использовали штаммы *O. anthropi* GPK 3 и *Achromobacter* sp. Kg 16, т.к. для *Ochrobactrum* sp. G2 не был установлен биохимический механизм деградации ГФ. Оба исследованных штамма являются непатогенными для животных и растений, отличаются хорошей выживаемостью во внешней среде, способны к деградации не только ГФ, но и ряда других ОФ, в том числе особо стойких к разложению (например, МФК).

Изучение сорбции ГФ дерново-подзолистой почвой в лабораторных условиях показало, что уже через 72 ч после внесения гербицида около 80% от его общего количества обратимо связывалось почвой и лишь 20% ГФ оставалось в почвенном растворе. В условиях почвенной колонки при имитации ливня имела место миграция ГФ на глубину 20–30 см. При интродукции в колонку штаммов *Achromobacter* sp. Kg 16 и *O. anthropi* GPK 3, количество мигрировавшего на эту глубину ГФ снижалось за счет эффективной биодеструкции гербицида.

Изучалась возможность биоремедиации дерново-подзолистой почвы, загрязненной гербицидом Граунд Био (д.в. изопропиламинавая соль ГФ в концентрации 360 г/л) в исходной концентрацией 60–70 мг ГФ/кг почвы. Эксперименты проводили в условиях микрокосмов и в полевых условиях на микроделянках с участием аборигенной микрофлоры, ранее не подвергавшейся воздействию ГФ. В почву интродуцировали бактериальные штаммы-деструкторы из расчета 10^7 – 10^8 клеток/г. Длительность экспериментов составила 28 суток, с промежуточным определением убыли ГФ и состояния почвы на 7-е и 14-е сутки от начала эксперимента. В почве определяли следующие характеристики: изменение количества ГФ в пахотном слое, интегральную токсичность - по гибели дафний в почвенных экстрактах, фитотоксичность - по длине корней проростков овса, и биологическую активность почвы - по дегидрогеназной активности, а также по суммарной биомассе грибов и бактерий. Оценка состояния почв проводилась при участии специалистов Научно-исследовательского центра токсикологии и гигиенической регламентации биопрепаратов ФМБА.

Результаты лабораторных экспериментов показали, что загрязнение почвы ГФ приводило к снижению общей биомассы нативной бактериальной и грибной микрофлоры на 42% и 62% соответственно. В результате нативная (не адаптированная к ГФ) микрофлора, проявляла сравнительно низкую способность разлагать гербицид и не обеспечивала полную очистку почвы и восстановление ее характеристик. За исследуемый период в контрольной почве разложилось 24–29% ГФ. Интродукция штаммов *O. anthropi* GPK 3 и *Achromobacter* sp. Kg 16 обеспечивала более интенсивную деградацию ГФ, что приводило к повышению биомассы бактериальной и грибной микрофлоры на 23 и 58% относительно контроля соответственно, а также обеспечивало восстановление дегидрогеназной активности, снижение интегральной био- и фитотоксичности до уровня незагрязненной почвы (табл. 2).

Таблица 2. Показатели биоремедиация почвы, загрязненной глифосатом, исходные и через 28 суток инкубирования в присутствии нативной микрофлоры и с интродуцированными штаммами бактерий-деструкторов ОФ. Все биологические показатели даются в % от аналогичных величин в чистой почве.

| Варианты опыта | Убыль ГФ, % | Интегральная токсичность, % | | Дегидрогеназная активность, % | | Фитотоксичность, % | |
|------------------------------------|-------------|-----------------------------|---------|-------------------------------|---------|--------------------|---------|
| | 28 сут. | исходная | 28 сут. | исходная | 28 сут. | исходная | 28 сут. |
| Микрокосмы | | | | | | | |
| Нативная микрофлора | 24 | 30 | 17 | 33 | 35 | 45 | 37 |
| <i>O. anthropi</i> GPK 3 | 50 | | 0 | | 64 | | 24 |
| <i>Achromobacter</i> sp. Kg 16 | 66 | | 0 | | 62 | | 14 |
| Микроделяночный эксперимент | | | | | | | |
| Нативная микрофлора | 29 | 47 | 23 | 32,5 | 38 | 45 | 14 |
| <i>O. anthropi</i> GPK 3 | 59 | | 0 | | 66 | | 0 |
| <i>Achromobacter</i> sp. Kg 16 | 75 | | 0 | | 64 | | 0 |

В полевых условиях при умеренном поливе миграции ГФ ниже подпахотного горизонта (20–25 см) не наблюдалось. С максимальной скоростью ГФ разлагался в течение первой недели эксперимента, когда численность внесенных микроорганизмов изменялась в незначительной степени. Весь растворимый гербицид утилизировался, а остаточный ГФ обнаруживался только в сорбированном виде в твёрдой фракции. Необратимого связывания гербицида почвенными частицами не наблюдалось. Следовательно, внесенный ГФ был биологически доступен в течение всего эксперимента.

Штамм *Achromobacter* sp. Kg 16, несмотря на меньшую биомассу при росте в жидкой минеральной среде с ГФ относительно *O. anthropi* GPK 3, проявил себя лучшим биодеструктором ГФ в полевых условиях, возможно, за счет наличия у него механизма ацетилирования гербицида.

Таким образом, применение специально отобранных высокоэффективных и безопасных штаммов-деструкторов обеспечивает быструю ремедиацию почв, загрязненных ГФ. Можно предполагать, что аналогичные результаты будут получены для других фосфонатных загрязнителей (МФК, АМФК, фосфометилиминодиацетат и др.), утилизируемых данными штаммами. В ходе эксперимента наблюдалось не только быстрое снижение концентрации биодоступного гербицида, но и восстановление основных характеристик почвы: ее биологической активности, интегральной токсичности и фитотоксичности до уровня незагрязненной почвы. Впервые проведенные нами успешные эксперименты по очистке загрязненных ГФ почв *in situ* имеют очевидную практическую значимость. Кроме того, изучение механизмов деградации ГФ и других ОФ обеспечивает лучшее понимание биологического круговорота фосфора и метаболизма фосфоросодержащих соединений у бактерий.

К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВЕННЫХ ЭКОСИСТЕМ; ОТ ДИАГНОСТИРОВАНИЯ К ТЕРАПИИ И РЕАБИЛИТАЦИИ

А.М. Семенов* **, А.П. Глинушкин*, М.С. Соколов**

*Биологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва; amsemenov@list.ru

**ВНИИ фитопатологии, Большие Вяземы Одинцовского р-на Московской области; glinale@gmail.com, sokolov34@mail.ru

Социально значимые типы загрязнителей почвенных экосистем (ПЭ) для удобства менеджмента, можно разделить на химические, биологические и смешанные загрязнители. Правомерно выделять и сильно нарушенные или даже «разрушенные» почвенные экосистемы, которые формируются на отвалах, терриконах и пр. По степени загрязнения, как химически, так и биологически загрязненные ПЭ с нормативной точки зрения, можно разделить на слабо, сильно и катастрофически загрязненные, т.е. уничтоженные. Отметим, что независимо от типа загрязнителей, загрязненные почвенные экосистемы априори являются нездоровыми, хотя вопрос о применимости к таким ПЭ термина «патология» еще открыт.

Наиболее распространенные загрязнители. Из химических загрязнителей – это тяжелые металлы (включая радиоактивные), углеводороды, пестициды и минеральные удобрения. Из распространенных биологических загрязнителей – это патогенные микроорганизмы, включая фитопатогены и генетически модифицированные организмы. В настоящее время значимое воздействия на ПЭ приобретают смешанные загрязнители, к которым в первую очередь относятся свалки коммунальных отходов. Загрязнение ПЭ происходит чаще всего случайно. Сознательное загрязнение происходит или в силу несовершенства технологий, их нарушения или в силу временной экономической «целесообразности».

Загрязнениям подвергаются, как натуральные (нативные) ПЭ так и (чаще) агроэкосистемы. Почва – это биосистема, всякие загрязнители прямо или опосредованно воздействуют на биоту. Биосистема почвы характеризуется биоразнообразием, а воздействие загрязнителя проявляется в виде подавления

и/или изменения биоразнообразия, а значит и активности биосистемы. Отметим, что некоторые, особенно смешанные загрязнители и подвергнутые их воздействию экосистемы могут быть источниками вторичных, загрязняющих биосферу эмиссий. Безусловно, всякое загрязнение – это нарушающее воздействие на экосистему и, как правило, это долгосрочное нарушающее воздействие и, следовательно, нужно ожидать долговременные изменения биоразнообразия и активности биосообщества.

Главная задача социосферы – восстановление ПЭ путем очистки, реабилитации и даже лечения. Методы очистки зависят от типа загрязнителя и концентрации. В общем, методы очистки, как и детектирование загрязнителей, включают физико-химические или биологические методы, но чаще используются комбинации методов. Наиболее тяжелые для очистки – «смешанные» и радиоактивные загрязнения. При этом последние с точки зрения социосистемы рассматриваются как катастрофические, а для другой биоты (в частности микробиоты) зависят от концентрации загрязнителей и объективного требуют изучения.

Методы восстановления ПЭ с одной стороны уже известны и хорошо описаны, но с другой стороны применение даже известных методов требует «ручного управления». Обычные и широко используемые методы – это удаление загрязнителя (чаще всего физическое), использование «нейтрализаторов» и сорбентов, биопрепаратов и фитотехнологий.

Для кардинальной очистки ПЭ от вредной микро- и мезобиоты разработаны и продолжают разрабатываться приемы фумигации ПЭ. Очистка, лечение, реабилитация ПЭ требует знания типа и концентрации загрязнителя, ландшафта ПЭ, климата и конечно законов функционирования микробного сообщества (МС). Необходимо соотносить способы очистки с последовательностью используемых методов и приемов. Однако «универсальным» методом очистки и восстановления ПЭ является перевод экосистемы на определенный срок в разряд природных экосистем, в состояние «залежи». Наглядный пример – восстановление экосистемы после Чернобыльской техногенной катастрофы. Исключение – засоленные агроценозы при длительном орошении. Отметим, что интенсивные методы очистки экосистем – экономически высоко затратные технологии.

При использовании загрязненных ПЭ необходимо осознано учитывать предполагаемое состояния ПЭ до загрязнения и иметь представление о ПЭ и микробном сообществе после загрязнения, т.е. поставить диагноз. Постановка диагноза правомерна только на основании «свежих» экспериментальных результатов. Так как именно аборигенное МС является основным активно и постоянно действующим агентом, восстанавливающим экосистему, а человек, является только ее промотором и помощником, то «помощник» должен учитывать законы и концепции функционирования МС, хотя бы наиболее значимые из них. К ним относятся законы роста микробных популяций и сообществ в любой эконише; концепция нарушающих воздействий и волнообразного развития микробных популяций и МС; концепция круговорота микроорганизмов или цикла микроорганизмов в экосистемах; концепция олиготрофикации почв, как пути к формированию здоровых и устойчивых к нарушающим воздействиям агроэкосистем с минимальными рисками циркуляции фито- и энтеропатогенов и эмиссии ПГ; концепция функционального параллелизма среди микроорганизмов или функционального дублирования; концепция *r-K*-континуума, как отражение непрерывности и дискретности свойств организмов и их распространения; правило зависимости и значимости процесса в экосистеме от численности и активности микроорганизмов, его осуществляющих; концепция регуляции активности природных МС только посредством сукцессии. Незнание или игнорирование этих биологических законов не позволит эффективно провести восстановление ПЭ и достичь требуемого состояния.

В конце XX и начале XXI веков получило развитие «движение» органического земледелия, и возникла новая характеристика ПЭ – «здоровье» почвы (ЗП), почвенной экосистемы. Это движение возникло из понимания того, что интенсивное или “convention agriculture” привело к массивному загрязнению агроэкосистем в основном в виде минеральных удобрений, пестицидов и ГМО. В связи с осознанием того, что почва является продуктом длительной взаимной ассимиляционно-диссимиляционной жизнедеятельности микроорганизмов и растений в доминирующем минерально-органическом веществе, характеристика ПЭ в виде здоровья почвы актуальна для всех типов ПЭ, природных и агроэкосистем. ЗП – это функциональная биологическая категория, отражающая состояние динамики активности биотического компонента в органо-минеральном комплексе почвы. Концепция ЗП правомерна при всех типах эксплуатации ПЭ, так как использование принципа сравнительности в ЗП - безальтернативно.

Уже разработаны методы определения здоровья почвенных экосистем. Это гетеротрофный параметр здоровья почвы (ГПЗП) и параметр оценки самообеспечения ПЭ биофильными элементами (ПОБ). Как продолжение и развитие концепции ЗП предложены методы диагностирования ПЭ для восстановления и терапии ПЭ на основе показателей ГПЗП и ПОБ. Разработаны варианты диагностирования ПЭ по выявлению изменений в параметре гетеротрофной активности почвенной МС, диагностирование по выявлению изменений в способности МС почвенной экосистемы к самообеспечению биофильными элементами, диагностирования для последующего лечения от неконтролируемого раз-

вития популяций фитопатогенов. Пришло понимание и того, что существуют очень тяжелые, даже неизлечимые болезни ПЭ. Для их лечения уместны радикальные методы, применение пестицидов или тотальная фумигация ПЭ (например, в органическом земледелии).

Итак, загрязнение почвенных и других экосистем - наиболее «легкий этап», часто не осознаваемый; очистка, диагностирование, терапия и реабилитация – трудна, дорога и длительна, а использование загрязненных почвенных экосистем – ответственно и часто сопровождается непредсказуемыми последствиями для пользователя и потребителя.

ИЗУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ МИКРООРГАНИЗМОВ-ДЕСТРУКТОРОВ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ РЕМЕДИАЦИИ ЗДАНИЙ И ПОЧВЕННЫХ ПЛОЩАДОК, ЗАГРЯЗНЕННЫХ КОМПОНЕНТАМИ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА

В.И. Сигаев, А.Д. Толчинский, С.Н. Успенская, Е.В. Звягина, Г.А. Жариков

Научно-исследовательский центр токсикологии и гигиенической регламентации биопрепаратов – филиал ГНЦ «Институт иммунологии» ФМБА России, п. Большевик Серпуховского р-на Московской области; vsigaev@list.ru

В России и за рубежом все шире начинают использовать микроорганизмы для очистки загрязненной почвы и воды. Гептил (1,1-диметилгидразин), как компонент ракетного топлива (КРТ), широко используется в российских космических кораблях типа «Космос», «Союз» и «Протон». Значительные загрязнения территорий происходят на месте падения первых ступеней (топливных баков) ракет и в местах аварийных разливов при их технологическом обслуживании. Из-за своей высокой токсичности гептил вызывает раковые заболевания и генетические изменения у работающих с ним людей или проживающих на загрязненных территориях.

В настоящее время для очистки почв, загрязненных КРТ применяются химические средства (перекись водорода, растворы марганцовокислого калия), что дорого, экологически вредно и приводит к потере плодородия рекультивируемых почв. Использование для этих целей специальных микроорганизмов-деструкторов может значительно снизить стоимость работ и не наносит вреда окружающей среде.

Для эффективного и безопасного разложения "in situ" ракетного топлива гептила в загрязненной почве Г.А. Жариковым с соавторами было предложено использовать штамм *Rhodococcus globerulus* 19Ф, выделенный из почвы, отобранной вблизи железнодорожной станции Валово Тульской области [1]. Данная почва была загрязнена в результате аварийного разлива гептила. Штамм селекционирован путем длительных пересевов отдельных колоний бактерий на минимальную солевую среду с гептилом (в разных концентрациях) в качестве единственного источника углерода. Выделенный штамм значительно снижал концентрацию гептила в почве (более 60% за месяц). Штамм идентифицирован до вида и депонирован во Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов (ВКПИМ), регистрационный номер АС-1642. Штамм также хранится в коллекции культур НИЦ ТБП в отделе экологической биотехнологии.

Медико-санитарное сопровождение и санитарно-эпидемиологический надзор за работами на объектах по утилизации вооружений Минобороны России и ликвидации аварий на космодромах Российского космического агентства является составной частью работы ФМБА России. Разработка нормативно-правового и методического обеспечения работ по рекультивации загрязненных почв и хозяйственных объектов с использованием штаммов-деструкторов должна предшествовать практическим действиям и служить основой для обеспечения эколого-гигиенической безопасности окружающей среды и персонала.

При биоремедиации почвы от токсичных загрязнителей с использованием штаммов-деструкторов особое внимание необходимо уделять созданию условий работы, обеспечивающих отсутствие негативного влияния биологического фактора на здоровье персонала. Основную опасность при этом могут представлять микроорганизмы-деструкторы, находящиеся в воздухе рабочей зоны (ВРЗ), куда они неизбежно попадают при проведении обработки почвы, а также внутренних и внешних поверхностей зданий и сооружений, содержащих КРТ. Содержание микроорганизмов-деструкторов в ВРЗ должно соответствовать санитарно-гигиеническим требованиям, изложенным в государственных нормативных документах [2,3].

Основной целью данных исследований являлась оценка уровня бактериального загрязнения воздуха рабочей зоны при опрыскивании вертикальных и горизонтальных поверхностей помещений, внешних стен здания, а также опытных делянок почвы, мелкокапельным аэрозолем бактериальной суспензии, содержащей штамм-деструктор гептила *R. globerulus* 19Ф.

Изучение концентраций штамма-деструктора при обработке горизонтальных и вертикальных внутренних поверхностей проводили в помещении объемом 33,5 м³. Обработку вертикальных и гори-



Обработка стен



Обработка почвы

горизонтальных поверхностей помещения мелкокапельным аэрозолем бактериальной суспензии с концентрацией 10^7 КОЕ/мл штамма-деструктора 19Ф, проводили с помощью бензинового водяного насоса (Profer, mod. GP 25) с пистолетом-распылителем форсуночного типа PINE CITY ENTERPRISE LTD, mod. 8-427307 (рисунок). Норма нанесения на вертикальные и горизонтальные поверхности, соответственно, 0,5 и 1,0 л/м². Фильтродержатели с фильтрами АФА-БА-3 размещали на расстоянии 1 м от стен на высоте 1,5 м. Отбор проб воздуха проводили с объемной скоростью 5 л/мин в течение 5 мин. Фильтродержатели с фильтрами подключали к 4-канальному аспиратору ПУ-4Э (ТУ- 4215-000-11696625-2003) с помощью шлангов. По окончании отбора проб воздуха фильтры извлекали из фильтродержателей и помещали в конические колбы (100 см³), содержащие отмеренные количества физиологического раствора (10 см³). Колбы устанавливали на платформу шуттель-аппарата и элюировали бактерии, осевшие на фильтре. Полученные жидкие пробы передавали в бактериологическую лабораторию на анализ. Используя результаты бактериологического анализа и значения аэродинамических условий отбора проб фильтрами АФА-БА-3, рассчитывали содержание микробов в воздухе (КОЕ/м³).

Внешнюю поверхность здания и почву опытной делянки обрабатывали бактериальной суспензией с численностью клеток 10^7 КОЕ/мл с помощью технических средств опрыскивания, описанных выше. Выделенный фрагмент здания (длина-6,7м, высота – 3м) обрабатывали мелкокапельным аэрозолем бактериальной суспензии с нормой нанесения 0,5 л/м².

Опытная делянка представляла собой ровный участок почвы (длина – 10 м, ширина – 1 м) площадью 10 м². Почву опытной делянки обрабатывали мелкокапельным аэрозолем бактериальной суспензии с нормой нанесения 1,0 л/м² (рисунок).

Результаты определения численности бактериального штамма-деструктора в воздухе вблизи обработанных поверхностей через 5 и 30 мин после обработки, приведены в таблице.

Данные таблицы показывают, что наибольшую концентрацию бактерий штамма-деструктора наблюдали в закрытом помещении сразу после окончания обработки всех поверхностей помещения или только вертикальных поверхностей: $(4,9 \pm 0,9) \cdot 10^6$ и $(4,7 \pm 0,8) \cdot 10^6$ КОЕ/м³ соответственно. При обработке горизонтальных поверхностей концентрация бактерий штамма-деструктора в воздухе по-

Концентрация бактерий штамма-деструктора в различных условиях проведения процедур биоремедиации в зависимости от времени после обработки

| Вид обрабатываемой поверхности | Концентрация бактерий штамма-деструктора в воздухе, КОЕ/м ³ | |
|--------------------------------------|--|----------------------------|
| | 5 минут | 30 минут |
| Вертикальные поверхности помещения | $(4,7 \pm 0,8) \cdot 10^6$ | $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^6$ |
| Горизонтальные поверхности помещения | $(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^6$ | $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^6$ |
| Все поверхности помещения | $(4,9 \pm 0,9) \cdot 10^6$ | $(2,0 \pm 0,7) \cdot 10^6$ |
| Внешние стены здания | $(2,7 \pm 1,0) \cdot 10^4$ | – |
| Почва опытной делянки | $(3,6 \pm 1,2) \cdot 10^4$ | – |

мещения была примерно в два раза ниже - $(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^6$ КОЕ/м³. Через 30 мин численность бактериального штамма в воздухе после обработки вертикальных поверхностей уменьшилась в четыре раза, а при обработке горизонтальных или всех поверхностей – в 2 и 2,5 раз соответственно.

Таким образом, выявлен высокий уровень бактериальной обсемененности воздуха при проведении процедур ремедиации – более 10^6 КОЕ/м³, что значительно превышает ПДК, установленные для ряда штаммов промышленных микроорганизмов рода *Rhodococcus* – $5 \cdot 10^4$ КОЕ/м³. При отсутствии вентиляции высокий уровень обсемененности помещения (более 10^6 КОЕ/м³) сохраняется продолжительное время (не менее 30 мин).

При обработке внешних вертикальных стен здания мелкокапельным аэрозолем бактериальной суспензии, а также при обработке почвы опытной делянки численность бактериальных клеток штамма-деструктора в воздухе рабочей зоны достигала уровня, близкого к ПДК штаммов промышленных микроорганизмов рода *Rhodococcus*.

В результате проведенных лабораторных и полевых деляночных исследований были установлены уровни микробной обсемененности воздуха рабочей зоны бактериями штамма-деструктора гептила в различных условиях проведения процедур биоремедиации.

Литература

1. Патент РФ 2236453 Жариков Г.А. Крайнова О.А. Капранов В.В. Дядищева В.П. Киселева Н.И. «Штамм бактерий *Rhodococcus globerulus* 19ф, разлагающий 1,1- диметилгидразин (гептил)»
2. ГН 2.2.6.2178-07 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) микроорганизмов-продуцентов, бактериальных препаратов и их компонентов в воздухе рабочей зоны»
3. Руководство Р 2.2.2006-05 «Критерии и классификация условий труда», Приложение 10 «Общие требования к контролю содержания микроорганизмов в воздухе рабочей зоны»

ВКЛАД РИЗОСФЕРНЫХ БАКТЕРИЙ В ФИТОРЕМЕДИАЦИЮ ПОЧВЫ В УСЛОВИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ЗАГРЯЗНЕНИЕ СОЛЯМИ МЫШЬЯКА И НИКЕЛЯ

О.И. Сизова, Т.В. Сиунова

Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрыбина РАН, Пушкино;
osizova@rambler.ru

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами является одной из наиболее актуальных экологических проблем, поскольку затрагивает не только техногенные, но и природные ландшафты. По данным ВОЗ, соединения мышьяка и никеля относятся к веществам 2 класса опасности, обладающим канцерогенными свойствами. Основными источниками загрязнения сельскохозяйственных почв мышьяком и никелем является неконтролируемое применение минеральных удобрений, а также осадков промышленных сточных вод, используемых в качестве мелиорантов. Одним из способов эффективной очистки почв от тяжелых металлов и металлоидов является фиторемедиация — технология очистки окружающей среды с помощью растений и ассоциированных с ними организмов [1]. За последние десять лет фиторемедиация приобрела большую популярность, что отчасти связано с ее низкой стоимостью. Однако высокая концентрация загрязняющих веществ может препятствовать росту растений и, таким образом, в некоторых случаях ограничить ее применение. Использование ризосферных бактерий, стимулирующих рост растений (PGPR — Plant Growth Promoting Rhizobacteria) и особенно ризосферных бактерий, устойчивых к тяжелым металлам, может способствовать повышению эффективности процесса фиторемедиации.

Цель данной работы — выявить вклад ризосферных бактерий группы PGPR в экспериментах по фиторемедиации почвы, загрязненной мышьяком и никелем.

Объекты и методы. Для инокуляции семян бактериальную суспензию (ОП 1.0) разводили физраствором в 10 раз до концентрации бактерий около 10^8 КОЕ/мл. Семена инокулировали в течение 1 ч, после чего их высевали в сосуды с почвой. Растения выращивали в течение месяца, поддерживая оптимальную влажность субстрата путем периодического полива водопроводной водой. Повторность в опыте хрехкратная.

Эксперименты с мышьяком. В почву вносили мышьяк в виде водного раствора арсенита натрия в концентрации 100 мг/кг почвы. Для инокуляции семян сорго (сорт Пищевое-69) использовали ризосферные штаммы рода *Pseudomonas*: *P. chlororaphis (aureofaciens)* BS1393, *P. fluorescens* 38a, *P. putida* 53a и их трансконъюгантные варианты, содержащие природную плазмиду устойчивости к мышьяку pBS3031 [2]. Растения выращивали в серой лесной почве. Растения выращивали в климатокамере «Binder» (Германия) с 12-часовым световым периодом при 25°C и 12-часовым темновым периодом при 20°C. Концентрацию мышьяка в растительных тканях и его подвижных форм в почве определяли на масспектрометре ICP-MS PQ2+VG (Elemental, Великобритания). Подготовку проб для анализа проводили по стандартной методике для этого прибора.

Эксперименты с никелем. В качестве субстрата для выращивания растений использовали смесь торфа и песка в соотношении 3:1 (рН 6.2). Содержание в торфе аммонийного азота 150 мг NH₄/л, фосфора 300 мг P₂O₅/л, калия 550 мг K₂O/л, гуминовых кислот не менее 25%, рН 6,5. Водный раствор хлорида никеля вносили в концентрации 235 и 470 мг/кг, что, согласно гигиеническим нормативам, соответствует примерно 2,5 и 5 ПДК валового содержания никеля (Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06) [4]. Для инокуляции семян ячменя (сорт Заозерский 85) использовали ризосферный штамм *P. chlororaphis (aureofaciens)* BS1393 и его вариант BS1393(pBS501), в котором плаزمид рBS501 обеспечивала устойчивость к катионам кобальта и никеля [3]. Растения выращивали на станции искусственного климата «Биотрон» (ФИБХ). Концентрацию никеля в растительных тканях определяли спектрофотометрически (СФ-26, длина волны 470 нм) с диметилглиоксимом в присутствии окислителя йодида калия [5]. Разложение растительных проб проводили методом мокрой минерализации смесью кислот HNO₃ (конц.) и HClO₄ (54%). Содержание никеля определяли по калибровочной кривой. Количество никеля рассчитывали в мг/кг сухой массы растений (корней или надземной части).

Результаты и обсуждение. 1. *Эксперименты с мышьяком.* Растения, инокулированные ризосферными штаммами *P. chlororaphis (aureofaciens)* BS1393, *P. fluorescens* 38a, *P. putida* 53a, содержащими плазмиду резистентности к мышьяку pBS3031, характеризовались лучшей выживаемостью в загрязненной мышьяком почве, по сравнению с растениями, обработанными бесплазмидными штаммами. As-резистентные штаммы обладали селективным преимуществом в ризосфере и поэтому оказывали более выраженное стимулирующее влияние на рост и развитие растений. При этом обработка семян как чувствительными, так и As-резистентными плазмидосодержащими ризосферными штаммами способствует значительному (в три-четыре раза) уменьшению концентрации подвижного мышьяка в почве по сравнению с контролем без обработки (табл. 1). После выращивания растений, инокулированных плазмидосодержащими вариантами, концентрация мышьяка в почве была на 12–16% меньше, чем в вариантах с чувствительными штаммами. Кроме того, в тканях растений, инокулированных As-резистентными штаммами, накапливалось в три-четыре раза больше мышьяка, чем в вариантах с инокуляцией чувствительными штаммами. Наибольшее количество мышьяка в растениях накапливалось после обработки штаммом *P. fluorescens* 38a(pBS3031) – 201,2 мг/кг почвы. По видимому, это обусловлено не только наличием плазмиды резистентности к мышьяку, но и способностью штамма растворять трудно-растворимые фосфаты, что было подтверждено в специальном тесте по растворению гидроксиапатита.

2. *Эксперименты с никелем.* Продемонстрировано положительное воздействие ризосферных бактерий на рост ячменя в Ni-загрязненной почве, а также на степень его извлечения растениями. При загрязнении почвы на уровне 2,5 ПДК (235 мг Ni/кг) через две недели роста только при данной концентрации никеля в ризосфере сохранялась высокая численность штаммов BS1393 и BS1393(pBS501): 5,4·10⁶ и 6,2·10⁸ КОЕ/см корня соответственно. В корнях растений, инокулированных штаммом BS1393, концентрация никеля была в три раза выше по сравнению со штаммом BS1393(pBS501): 330 и 108 мг Ni/кг соответственно. В надземной части растений содержание никеля было ниже по сравнению с корнями и колебалось в пределах 80–100 мг Ni/кг, независимо от инокулированного штамма. В то же время в вариантах с неинокулированными семенами концентрация никеля в биомассе надземной части овса и корнях не превышала 30 и 46 мг Ni/кг сухой массы соответственно (табл. 2). Накопление никеля в растениях приводило к угнетению роста и развития растений: масса неинокулированных растения была на 28% меньше по сравнению с массой растений, выращенных в чистой почве. И наоборот, биомасса овса, выращенного в загрязненной почве после инокуляции растений ризосферными штаммами BS1393 и BS1393(pBS501) обеспечивала увеличение массы одного растения, соответственно, в 1,5 и 2 раза по сравнению с массой растений без инокуляции и в 1,1 и 1,5 раз по сравнению с чистым контролем.

При повышении концентрации никеля в почве до 5 ПДК (470 мг Ni/кг) численность интродуцированных бактерий в ризосфере понижались до 10⁵ КОЕ/см корня, а фитостимулирующий эффект ри-

Таблица 1. Содержание подвижных форм мышьяка в почве и его содержания в растениях сорго (мг/кг), выращенных в загрязненной мышьяком почве после обработки семян различными ризосферными штаммами

| Условия обработки семян | Почва | Растения |
|---|-------|----------|
| Контроль (без обработки семян) | 109,3 | –* |
| <i>P. chlororaphis (aureofaciens)</i> BS1393 | 35,2 | 43,6 |
| <i>P. chlororaphis (aureofaciens)</i> BS1393(pBS3031) | 30,2 | 185,8 |
| <i>P. fluorescens</i> 38a | 31,9 | 66,1 |
| <i>P. fluorescens</i> 38a(pBS3031) | 27,0 | 201,2 |
| <i>P. putida</i> 53a | 33,5 | 49,1 |
| <i>P. putida</i> 53a(pBS3031) | 29,6 | 154,3 |

Примечание. * – Растения погибли.

Таблица 2. Влияние PGPR *Pseudomonas* на массу ячменя и аккумуляцию никеля в растениях, выращенных в питательном субстрате, загрязненном разными дозами никеля

| Обработка семян | Надземная часть | Корни | Целое растение | Надземная часть | Корни | Целое растение |
|---------------------------------------|------------------------------------|----------|----------------|--------------------|------------|----------------|
| | 235 мг Ni/кг почвы | | | 470 мг Ni/кг почвы | | |
| | сухая масса растения, мг | | | | | |
| Без инокуляции | 65 ± 3 | 18 ± 4 | 83 | 62 ± 2 | 18 ± 1 | 80 |
| <i>P. aureofaciens</i> BS1393 | 84 ± 2 | 43 ± 2 | 127 | 65 ± 2 | 16 ± 2 | 81 |
| <i>P. aureofaciens</i> BS1393(pBS501) | 96 ± 3 | 80 ± 3 | 176 | 69 ± 3 | 19 ± 2 | 88 |
| Без инокуляции в чистом субстрате | 78 ± 4 | 38 ± 3 | 116 | 78 ± 4 | 38 ± 3 | 116 |
| | концентрация Ni, мг/кг сухой массы | | | | | |
| Без инокуляции | 30 ± 5 | 46 ± 5 | 38 ± 5 | 130 ± 20 | 940 ± 40 | 535 ± 30 |
| <i>P. aureofaciens</i> BS1393 | 100 ± 15 | 330 ± 20 | 177 ± 17 | 160 ± 20 | 1490 ± 120 | 825 ± 70 |
| <i>P. aureofaciens</i> BS1393(pBS501) | 80 ± 10 | 108 ± 15 | 92 ± 12 | 160 ± 15 | 1110 ± 80 | 635 ± 45 |

зооферных бактерий не проявлялся. Однако в тканях растений, инокулированных штаммами BS1393 и BS1393(pBS501), обнаружено суммарное увеличение концентрации никеля на 54 и 18,6%, соответственно, по сравнению с необработанными растениями. При этом распределение никеля в надземной части и корнях растений, инокулированных штаммами BS1393 и BS1393(pBS501), составляло 1:9 и 1:6 соответственно. Полученные соотношения по распределению никеля, согласно литературным данным, характерны для растений-неаккумуляторов. Таким образом, было показано, что обработка семян ячменя ризосферными штаммами *P. chlororaphis* (*aureofaciens*) BS1393 и BS1393(pBS501) обеспечивала прирост биомассы растений и увеличение аккумуляции никеля в растительных тканях даже за короткий вегетационный период ячменя – один месяц.

Выводы. Результаты вегетационных экспериментов показали потенциальную возможность использования бактерий группы PGPR *Pseudomonas* в качестве ризосферных биопрепаратов для инокуляции семян сорго или ячменя при фиторемедиации почв, загрязненных мышьяком или никелем.

Литература

- 1.Нашивочникова А.В., Степанова С.В. Фиторемедиация почв, загрязненных тяжелыми металлами / http://conf.sfu_kras.ru/sites/mn2011/thesis/s14/s14_71.pdf (12.10.2013).
- 2.Sizova O.I., Kochetkov V.V., Validov Sh.Z., Boronin A.M., Kosterin P.V., and Lyubun Ye.V. Arsenic-contaminated soils genetically modified *Pseudomonas* spp. and their arsenic-phytoremediation potential // J. Soils&Sediments. 2002. Vol. 2. no. 1. pp. 19–23.
- 3.Сиунова Т.В., Кочетков В.В., Валидов Ш.З., Сузина Н.Е., Боронин А.М. Продукция феназиновых антибиотиков у штамма *Pseudomonas aureofaciens*, содержащего плазмиду резистентности к кобальту и никелю // Микробиология. 2002. Т. 71. № 6. С. 778–785.
- 4.Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве (2006 г).
- 5.Алимарин И.П., Иванов В.М. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа. М.: Изд-во МГУ, 1987. 156 с.

**РЕМЕДИАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ СЕЛЬХОЗУГОДИЙ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ,
ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ СОЛОМЫ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР
Ю.Я. Спиридонов*, В.В. Карпачев**, В.М. Мухин***, Н.И. Богданович****,
Н.Л. Воропаева**, В.И. Горшков**, Э.К. Горшкова**, А.П. Глинушкин***

*ВНИИ фитопатологии, Большие Вяземы Одинцовского р-на Московской области;
bionanotex_1@mail.ru

**ВНИИ рапса, Липецк

***ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь Московской области

****САФУ им. М.В. Ломоносова, Архангельск

В настоящее время важнейшее значение для всех стран мира, в том числе России, имеет получение экологически чистой пищевой продукции растениеводства. Хорошо известно, что почвы сельхозугодий на планете занимают всего 6% от общей территории суши. Ежегодные мировые потери почвенных ресурсов составляют 17 млн га. Масштабы деградации российских почв (более 50 млн. га за последние десятилетия) также вызывают серьезную озабоченность. Причинами деградации почв являются, в первую очередь, широкое применение пестицидов, отсутствие реальных экономически и

экологически обоснованных альтернативных методов защиты растений и невозможность часто в сельскохозяйственном производстве обходиться без них. В связи с этим необходима разработка технологий детоксикации почв от остаточных количеств пестицидов и восстановления утраченных земельных угодий. Один из возможных путей, принятых в мире для «реабилитации» почв, – это внесение в почву адсорбентов и детоксикантов, связывающих (купирующих) остаточные количества пестицидов и продуктов их полураспада [1,2].

Целью данной работы является разработка методов детоксикации почв, загрязненных остаточными количествами пестицидов, с помощью активных углей как наноструктурных материалов, полученных путем переработки первичных сельхозостатков.

Результаты сравнительных испытаний активных углей марки РАУ, полученных из соломы различных капустных культур методами парогазовой (рис. 1) и термохимической (рис. 2) активации, а также активированных углей марок «Агросорб СО» и «Darco Growsafe M-1858». Активированные угли последних двух марок относятся к российским и международным стандартам активных углей (АУ), используемых в качестве детоксикантов почвы для снятия пестицидной (в частности, гербицидной) нагрузки на примере гербицида Зингер, СП.

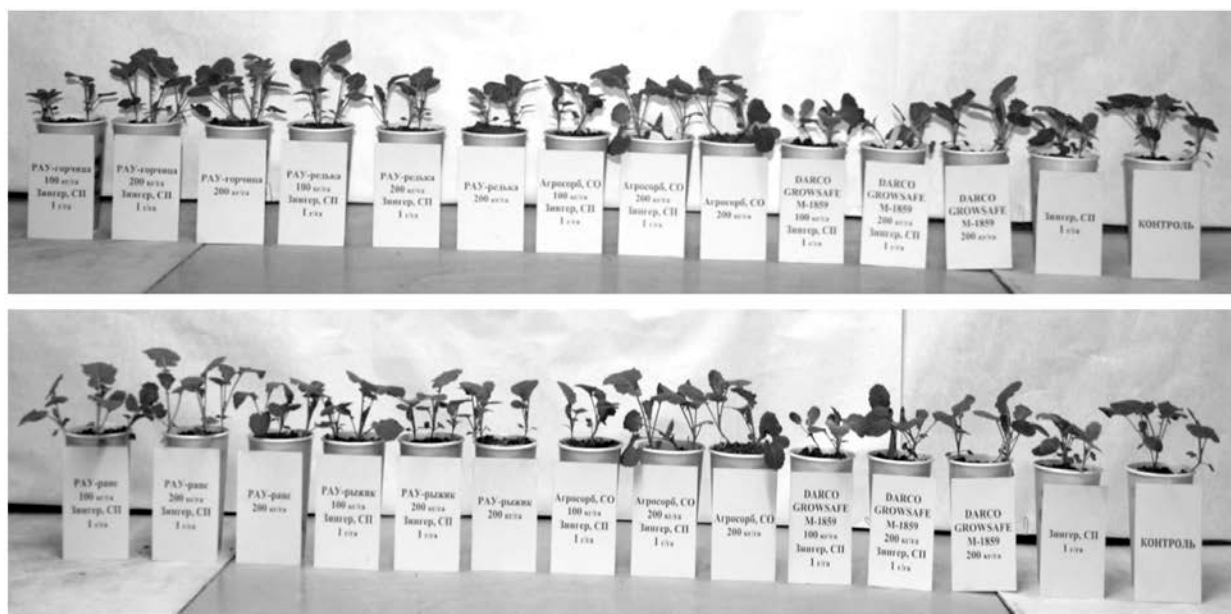


Рис. 1. Сравнительная эффективность активных углей, полученных парогазовой активацией, при применении в качестве детоксиканта гербицида Зингер, СП.



Рис. 2. Сравнительная эффективность активных углей, полученных термохимической активацией, при применении в качестве детоксиканта гербицида Зингер, СП.

СП на тест-растениях ярового рапса в дозах 100 и 200 кг/га (в лаборатории искусственного климата - ЛИК) показали, что наивысшую эффективность при защите растений рапса от действия гербицида Зингер проявляют активные угли марок «РАУ-рапс», полученные методом парогазовой активации (2,8% и 30,6% в дозах 100 и 200 кг/га), «РАУ-рыжик» (8,3% в дозе 200 кг/га), и методом термохимической активации (16,7% и 22,2% в дозах 100 и 200 кг/га), «АУ-рыжик» (22,2% в дозе 200 кг/га) соответственно.

При проведении полевых испытаний выявлены различия по вариантам опыта в зависимости от состава нанесенных на поверхность семян рапса наноструктурированных систем на основе АУ в процессе их предпосевной обработки. При использовании для предпосевной обработки семян (нано)систем, в которых в качестве матриц-носителей использовались активные угли РАУ, полученные переработкой отходов масличных капустных культур (рапса, рыжика, сурепицы, горчицы, редьки), прибавка урожая составила $3,6 \pm 24,6\%$, в зависимости от концентрации, физико-химических и структурных характеристик полученных углей. Следует отметить, что наиболее эффективными в полевых условиях также, как и в опыте в ЛИК, оказались активные угли «АУ-рапс» и «АУ-рыжик». Таким образом, полученные новые (нано)материалы на основе активных углей из растительных ежегодно возобновляемых неисчерпаемых ресурсов - отходов (соломы) различных сельскохозяйственных культур, могут быть успешно использованы для детоксикации сельхозугодий и других целей АПК.

Литература

1. Spiridonov Jury J., Mukhin Viktor M., Karpachev Vladimir V., Gorshkov Vladimir I., Gorshkova Emma K., Voropaeva Nadezhda L., Shachenev Nikolai V., Figovsky Oleg L. Soil Detoxication by the Means of Activated Carbon in Breeding Process// International Letters of Natural Sciences.-2017.- Vol. 62, pp 28-34. ISSN 2300-9675.
2. Mukhin, V.M., Voropaeva, N.L., ..., Spiridonov, Ju.Ja. Vegetable waste as perspective raw materials for the production of carbon adsorbents. *Inzynieria Mineralna*. – 2016. - 17 (2). - pp. 241-245.

РЕМЕДИАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ СЕЛЬХОЗУГОДИЙ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ПРОЦЕССА СЕЛЕКЦИИ¹

Ю.Я. Спиридонов*, **В.В. Карпачев****, **В.М. Мухин*****, **Н.Л. Воропаева****, **В.И. Горшков****, **Э.К. Горшкова****, **А.Н. Власова****, **Д.С. Сибирный***, **В.А. Абубикеров***, **А.П. Глинушкин***

**ВНИИ фитопатологии, Большие Вяземы Одинцовского р-на Московской области;*

bionanotex_1@mail.ru

***ВНИИ рапса, Липецк*

****ОАО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь Московской области*

В настоящее время в России и других странах остро стоит проблема загрязнения земель сельхозугодий остаточными количествами пестицидов и другими токсичными веществами. Поэтому в ряде научных центров проводятся систематические исследования по снятию «пестицидной» нагрузки с экосистем.

Известно, что опыты по сортоиспытанию (предварительное, конкурсное, экологическое) являются неотъемлемой частью и логическим завершением селекционного процесса. На основе этих тестов лучшие по продуктивности и качеству сорта (гибриды) передают в Государственное сортоиспытание. В опытах по сортоиспытанию в одинаковых условиях сравниваются генетически различные растения, на основании чего дается объективная оценка сортов и гибридов сельскохозяйственных культур. При испытании сортов и селекционных номеров все агротехнические условия (почвенное плодородие, обработка почвы, норма высева, глубина заделки семян, способ вспашки и т.д.) должны быть одинаковыми. Единственное различие в таком опыте – норма реакции разных генотипов на одинаковые условия, а изучаемый фактор в сортоиспытаниях один – сорт (генотип). Только при соблюдении этих принципов результаты сортоиспытания будут точными и достоверными.

Выравнивание почвенного плодородия на участке, предназначенном для сортоиспытания, безусловно, первая забота селекционера. Однако, наряду с этим, в последнее время в селекционных опытах при определенных условиях (осадки, температура, обработка почвы и др.) также наблюдается трудно контролируемое влияние остаточного количества пестицидов в почвах, которое вносит определенные искажения в оценку сортов, и прежде всего, по потенциальной урожайности. Негативное воз-

¹ Исследования проводили частично в рамках задания на выполнение НИР 0634-2014-0016 «Разработать инновационную технологию получения новых функциональных (нано)материалов для АПК из ежегодно возобновляемых сельскохозяйственных отходов масличных капустных культур».

действие проявляется в том случае, если реакция генотипов на этот стресс-фактор не одинакова. В таких условиях более высокий урожай дают сорта, толерантные к используемым в селекционном севообороте гербицидам. Вследствие неблагоприятных условий вегетации, в том числе из-за влияния антропогенных факторов – наличие поллютантов в почве, сорта не могут полностью реализовать свой генетический потенциал. Считается, что систематические ошибки хотя и изменяют результаты опыта, но не влияют на сравнимость разных вариантов, так как во всех вариантах изменяются в одну сторону. Однако реакция генотипов на этот стресс-фактор одинакова.

Таким образом, остаточное количество пестицидов в почве не только снижает показатели максимальной продуктивности генотипов, но также вносит искажения в сравнения разных сортов (гибридов) между собой. Хотя в идеале, в селекционном опыте единственным различием вариантов («принцип единственного различия») должно быть различие в генотипах, все прочие условия должны быть одинаковыми. В связи с этим, для математической обработки полученных результатов и формулирования обоснованных выводов можно использовать лишь те результаты полевых опытов, которые не содержат односторонних ошибок.

Одним из возможных путей нивелирования влияния остаточного количества гербицидов и других пестицидов в почве а процессе селекции является детоксикация почв с использованием сорбционных материалов.

В наших исследованиях при селекции масличных капустных культур на примере различных сортов ярового рапса (выведенных селекционерами в ФГБНУ ВНИИ рапса) проведена углерод-сорбционная детоксикация почв, загрязненных остаточными количествами гербицидов. Подобные подходы в доступных нам литературных источниках не выявлены. Модельные вегетационные эксперименты проводились на базе лаборатории искусственного климата (ЛИК) ВНИИФ. В качестве тест-растений испытывали 8 сортов ярового рапса: Ратник, Булат, Форвард, Риф, Альтаир, Арбалет, Ярило (ЛК-935-09), Фаворит (ЛК-063-10).

В качестве «загрязнителя» в данном опыте использовали гербицид Зингер, СП (60% метсульфурон-метила) в дозах, эквивалентных нормам применения 2,5 и 5,0 г/га. Выбор этого «загрязнителя» почвы обусловлен тем, что это типичный представитель гербицидов последнего поколения класса сульфонилмочевин. Препараты на их основе обладают уникальной физиологической активностью, широко применяются в сельском хозяйстве России для борьбы с сорняками в посевах зерновых культур. Однако эти препараты долго сохраняются в почве, и к их остаткам очень чувствительны овощные, масличные и другие культуры. Кроме того, при многолетнем применении устойчивость растений к этим препаратам может возрастать. Многолетние опыты показали, что если в популяции изначально было всего одно нечувствительное к препарату растение на миллион, то спустя пять лет применения гербицида количество устойчивых к нему растений в популяции возрастает до 60%.

Результаты вегетационных испытаний активного угля (в разных дозах) в качестве детоксиканта остатков сульфонилмочевинных гербицидов в почве на восьми различных сортах ярового рапса позволили заключить, что различные сорта по-разному реагируют на детоксикацию гербицида путем внесения в почву активных углей.

В вариантах АУ-200+Зингер-2,5 в защите растений рапса наибольшая эффективность внесения активного угля проявилась на сорте Фаворит (снижение действия гербицида на 55%). Положительный результат выявлен также на сортах Форвард (38%), Арбалет (36%), Булат (33%), Ратник (26%), Ярило (14%). В вариантах АУ-200+Зингер-5,0 защитное действие сорбента на основе АУ отмечено на растениях сортов Ярило (19%) и Фаворит (9%). В вариантах АУ-400+Зингер-2,5 снижение отрицательного воздействия гербицида на рост и развитие растений наблюдалось на всех сортах рапса (за исключением сорта Риф): Альтаир – на 40 %, Форвард – на 38%, Арбалет – на 36%, Фаворит – на 35%, Ярило – на 33%, Ратник – на 26%, Булат – на 23%. В вариантах АУ-400+Зингер-5,0 защитный эффект сорбента на основе АУ получен на растениях сортов Арбалет (25%), Фаворит (24%), Форвард (22%), Ярило (19%). По результатам опытов сорта ярового рапса Арбалет, Ратник, Риф и Булат являются наиболее толерантными к воздействию гербицида Зингер, СП, и их предпочтительно использовать в севооборотах с интенсивным применением гербицидов.

Таким образом, полученные данные сравнительных испытаний активированного угля в качестве детоксиканта гербицида Зингер, СП на изученных сортах ярового рапса позволяют сделать вывод о «дифференцированном» отклике различных сортов на воздействие гербицида в разных дозах применения и способности к «нивелированию» действия этого стресс-фактора с помощью активных углей при проведении селекционного процесса. Проведенные полевые испытания подтвердили полученные результаты в ЛИК.

СНИЖЕНИЕ ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ОСТАТКОВ ГЕРБИЦИДОВ В ПОЧВЕ С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСНЫХ ПРОТРАВИТЕЛЕЙ

Ю.Я. Спиридонов*, О.А. Чичварина*, Г.С. Босак*, С.С. Халиков**

*ВНИИ фитопатологии, Большие Вяземы Одинцовского р-на Московской области;
spiridonov@vniif.ru

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва;
salavatkhalikov@mail.ru

Здоровая, плодородная почва – уникальная экосистема биосферы, основной природный ресурс производства продукции питания для населения Земли. Среди причин, отрицательно влияющих на урожайность сельскохозяйственных культур, сорная растительность занимает первое место. Борьба с сорняками, оставаясь одной из приоритетных задач современного сельскохозяйственного производства, приводит к засоренности почв остатками гербицидов, которые не только создают экологические проблемы для ближайшего будущего, но и негативно воздействуют на последующую культуру, запланированную в севообороте. Это особенно актуально в случае посева корнеплодов (сахарная свекла, картофель и пр.) [1]. Для решения вопросов защиты новой культуры от почвенных остатков сульфонилмочевинных препаратов еще в конце прошлого века были предложены ряд веществ (в их числе, нафталевый ангидрид), выполняющих роль антидотов [2]. Однако это направление работ не имело продолжения в силу ряда объективных и субъективных причин (развал СССР, прекращение деятельности большинства химических заводов, отсутствие материальной базы для производства собственных препаратов). В то же время западными фирмами стало развиваться направление совместного использования гербицидов с антидотами для защиты культурных растений в период вегетации [3,4]. Настоящая работа посвящена изучению возможности использования т.н. антидотов вегетационного периода в составе протравителей, которые используются для обработки посевного материала.

Объекты и методы. В качестве объектов исследования были выбраны ряд известных антидотов (нафталевый ангидрид (НА), фурилазол (ФА), изоксидифен-этил (ИДЭ)), рекомендованных для совместного применения в период вегетации с гербицидами Грассер, Батальон, Астрел-плюс, МайсТер и др. [4].

Целью исследования было изучение антидотного действия выше указанных препаратов в составе протравителей, используемых для предпосевной обработки семян яровой пшеницы, кукурузы и рапса. Для этого была использована следующая схема исследования:

1. Антидотная композиция протравителя готовилась в виде суспензионных и эмульсионных форм с применением таких формообразующих компонентов как пропиленгликоль (ПЭГ-400), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), эмульгатор-пленкообразователь (Тренд-90). В качестве растворителя использовали изопропиловый спирт.

2. Концентрация антидотов НА, ФА, ИДЭ в составе протравителя варьировалась в пределах от 1 до 100 г/л.

3. Антидотную активность определяли путем обработки семян препаратами, полученными по п.2, семян кукурузы гибрид Астерин и рапса с. Мерано в норме от 1 до 100 г/т семян. Обработку почвы гербицидом Зингер, СП проводили в норме 1,0 и 2,5 г/га. Посев обработанных семян в зараженную почву и учет надземной массы тест-растений проводили в лаборатории искусственного климата (ЛИК) ВНИИФ [5].

Результаты и обсуждение. Как известно, комплексное использование гербицида с антидотом в период вегетации обеспечивает высокую селективность к обрабатываемой культуре и поэтому препарат хорошо переносится большинством гибридов кукурузы в рекомендованных нормах внесения. Так, МайсТер является гербицидом системного действия и, перемещаясь по всему сорному растению с восходящим и нисходящим током питательных веществ, он поражает биохимическую мишень – фермент ацетолактатсинтазу, участвующий в цепи биосинтеза аминокислот, нарушает процессы синтеза белков, что вызывает прекращение деления клеток в меристемных тканях сорняков [4]. Препарат высокоэффективен против однолетних и многолетних злаковых и двудольных сорняков.

Нами рассматривалась возможность использования ряда вышеназванных антидотов (НА, ФА, ИДЭ) в составе фунгицидного протравителя для снятия токсического действия почвенных остатков гербицидов сульфонилмочевинного ряда на семена и всходы культурного растения. Препараты готовили по методике, описанной нами ранее [5]. При этом получены суспензионные и эмульсионные формы протравителей, которые были переданы на испытания в ЛИК в виде рабочих растворов с нормами 1, 10 и 100 г/л. Изучение антидотного действия протравителей с включением проводили согласно методике [5]. Анализ полученных результатов показал, что разработанные в ходе настоящего исследования композиции для предпосевной обработки семян имеют следующие преимущества:

- обладают антидотным действием, не свойственным известным протравителям семян, что, вероятно, объясняется синергизмом, включенных в композицию компонентов;
- протравители с НА значительно повышают всхожесть семян рапса, яровой пшеницы и кукурузы, повышение энергии прорастания достигает 15, 28 и 30%, соответственно. При этом биомасса культурного растения (ярового рапса) увеличивается на 11,7%.
- наблюдалось усиление антидотного действия ФА до 43% при увеличении его содержания в составе протравителя. Определены пределы (5,0–7,5%) в дозировке ФА, превышение которых не приводит к существенному увеличению активности комплексного протравителя.
- протравитель с содержанием антидота ИДЭ в норме 100 г/л проявил наибольшую активность на кукурузе (увеличение массы тест-растений кукурузы составило 37%).

Выводы. Результаты исследований показали, что с помощью антидотов, применяемых в составе протравителей семян, удается существенно снизить токсическое поражение культурных растений по действием остатков гербицидов в почве.

Литература

1. Спиридонов Ю.Я., Хохлов П.С., Шестаков В.Г. Антидоты гербицидов // *Агрохимия*. 2009. № 4. С. 81-91.
 2. Патент РФ 1804056 (1991). Баскаков Ю.А., Константинова Н.В., Фридман Е.Э., Чкаников Н.Д., Свиридов В.Д., Спиридонов Ю.Я., Мочалкина К.И., Макеев Ю.Н.//N-4-(1-окси-1-этоксикарбонил-2, 2,2-трифторэтил) фенил-п- метил- п -м-хлорфенилмочевина, обладающая антидотной активностью к хлорсульфону. Опубл. 20.11.1996.
 3. Яблонская Е.К., Котляров В.В., Федулов Ю.П. Антидоты гербицидов сельскохозяйственных культур // *Научный журнал КубГАУ*. 2013. №94 (10). С.1-17.
 4. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, М., 2015, 735с.
 5. Халиков С.С., Чкаников Н.Д., Спиридонов Ю.Я., Глинушкин А.П. Новый препарат для предпосевной обработки семян с комплексной защитой от болезней и остатков гербицидов в почве // *Агрохимия*. 2016. № 6. С. 39-45.
 6. Миханькова Т.А., Кириленко Е.И., Редюк С.И. Новый гербицид майстер для прополки кукурузы // *Защита и карантин растений*. 2010. № 2. С.38.
- Благодарности.* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-29-05792).

МОНИТОРИНГ НАКОПЛЕНИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ ПАУ В ПОЧВАХ, ПОДВЕРЖЕННЫХ АЭРОТЕХНОГЕННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ ПРЕДПРИЯТИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА¹

С.Н. Сушкова, Т.М. Минкина, Е.М. Антоненко, И.Г. Дерябкина, Т.С. Дудникова
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону; snsushkova@sfedu.ru

Улучшение состояния окружающей среды при загрязнении становится возможным только после проведения многолетнего мониторинга, позволяющего выявить характер и природу загрязнения, состав загрязняющих соединений, их многообразие, механизмы накопления и трансформации поллютантов в исследуемом биогеоценозе. Только масштабный мониторинг и изучение основных тенденций накопления поллютантов позволят подобрать наиболее оптимальные методы восстановления территории, подверженной техногенному загрязнению. Одними из наиболее опасных и распространенных почвенных загрязнителей являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые обладают повышенной токсичностью и канцерогенностью. Содержание ПАУ во всех природных объектах подлежит обязательному контролю во всем мире, что регламентируется нормативно-правовой базой разных стран. Целью настоящей работы являлся мониторинг накопления приоритетных ПАУ в почвах, подверженных аэротехногенному воздействию предприятия энергетического комплекса.

Объекты и методы исследований. Основным объектом исследований были почвы, расположенные в зоне влияния НчГРЭС. Мониторинговые площадки № 1, 2, 3, 5, 6, 7 расположены на расстоянии 1–3 км от электростанции в северо-восточном, юго-западном и северо-западном и северном направлениях, а площадки 8, 9 и 10 расположены в северо-западном направлении на расстоянии 5, 10 и 15 км от электростанции в соответствии с направлением розы ветров, вдоль которого происходит преобладающее распределение атмосферных выбросов. Это зона, расположенная по прямой от

¹ Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ № 5.948.2017/ПЧ, Гранта Президента РФ № МК-3476.2017.5, РФФИ № 16-35-60051.

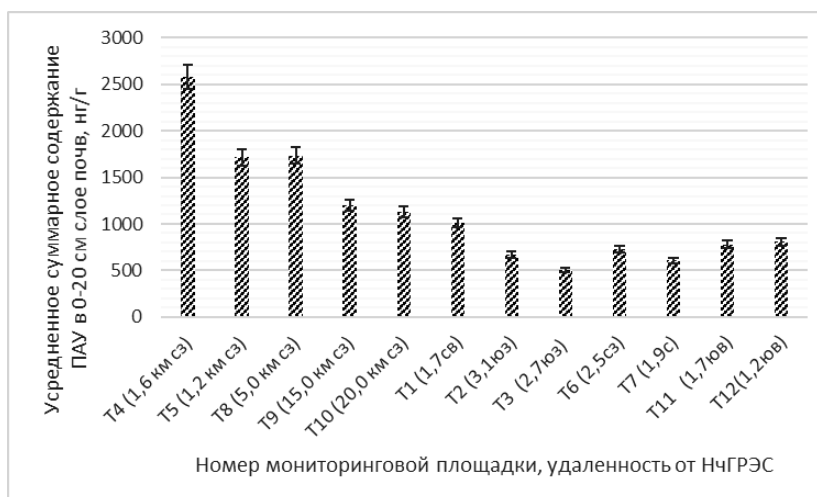
источника загрязнения через селитебные зоны г. Новочеркаска и станции Кривянской. Для устройства мониторинговых площадок выбирались залежные участки. Большая часть территории в зоне влияния НчГРЭС занята черноземом обыкновенным карбонатным (Чо), помимо этого в исследуемой зоне в пойме р. Тузлов присутствуют лугово-черноземная почва (ЛЧ) и аллювиальная почва (Ал). Образцы почв мониторинговых площадок отбирали и подготавливали для химического анализа в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02-83.

В основу определения ПАУ положена методика определения массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твердых отходов методом ВЭЖХ с использованием флуориметрического детектора (МУК 4.1.1274-03, аттестованная в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96). ПАУ извлекали из почвы в соответствии с методическими указаниями по определению загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси, в модификации, позволяющей удалить мешающие липидные макрокомпоненты почвы методом омыления. Состав и содержание ПАУ в экстрактах определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием (прибор 1260 Infinity «Agilent», США, 2015). Идентификацию ПАУ проводили по относительному времени удерживания соединения ПАУ и сравнения со стандартным образцом.

Результаты и их обсуждение. Исследование содержания ПАУ, проведенное в 2017 г. путем анализа образцов почвы, отобранных из двадцатисантиметрового слоя на территории мониторинговых площадок, расположенных в зоне аэротехногенного воздействия НчГРЭС, показало интенсивное накопление полиаренов в почве. Как и в предыдущие годы, максимум накопления ПАУ приходится на площадки мониторинга, наиболее близко расположенные к источнику эмиссии в СЗ направлении, совпадающем с преобладающим направлением ветров на местности за исследуемый период (рисунки).

Резкое уменьшение содержания ПАУ в почве площадки мониторинга Т8 (5 СЗ) – 1734 нг/г, по сравнению с Т4 (1,6 СЗ) – 2579 нг/г (более, чем в 3,5 раза), указывает на то, что территория распространения наиболее густого дымового шлейфа, содержащего максимальное количество поллютанта, составляет около 5 км в северо-западном направлении, а максимальные выпадения осуществляются на расстоянии около 1,6 км и снижаются на расстоянии 15 км на СЗ до 1200 нг/г. Минимальное значение содержания ПАУ в почве (1108 нг/г) установлено на расстоянии 20,0 км на СЗ, а также в непосредственной близости от предприятия (1,2–3,1 км) в направлениях, не совпадающих с основным направлением розы ветров. Установлены высокие корреляционные зависимости между содержанием ПАУ в золе уноса с фильтров НчГРЭС и в почвах импактной зоны НчГРЭС ($R = 0,88$).

Таким образом, продолжены мониторинговые исследования накопления приоритетных ПАУ в почвах, подверженных аэротехногенному воздействию предприятия энергетического комплекса – НчГРЭС, показавшие интенсивное накопление полиаренов на территории, подверженной дымовым выбросам от предприятия. Максимум накопления установлен на расстоянии 1,6 км на СЗ (2579 нг/г) с последующим плавным снижением на расстоянии до 20,0 км на СЗ (1108 нг/г). Суммарное содержание ПАУ вокруг источника эмиссии значительно ниже аналогичных показателей для почв, расположенных по линии преобладающего направления розы ветров, что свидетельствует о воздействии выбросов НчГРЭС на суммарное накопление ПАУ на прилегающей к предприятию территории.



Усредненное суммарное содержание ПАУ в слое 0–20 см почв мониторинговых площадок в зоне влияния НчГРЭС.

**ВЛИЯНИЕ ЭКЗОГЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
НА ПОДВИЖНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ПРИ РЕМЕДИАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ КОЛЬСКОЙ СУБАРКТИКИ¹****П.Н. Трегубова, Г.Н. Копчик, М.Ю. Корнеечева, А.А. Степанов***Факультет почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва; tregubova.polin@gmail.com*

В связи с возрастающей антропогенной нагрузкой на окружающую среду вследствие хозяйственной деятельности человека загрязнение почв тяжелыми металлами (ТМ) – стало серьезной экологической проблемой. Она особенно актуальна в крупных промышленных регионах и требует комплекса разнонаправленных решений, важной составляющей которого являются мероприятия по ремедиации почв. При этом ремедиация загрязненных почв должна строиться в строгом соответствии с характером негативного воздействия, климатическими условиями и особенностями почв и почвообразующих пород.

Одним из возможных путей снижения и устранения последствий загрязнения, не требующих трудоемких и дорогостоящих работ и специальной техники, является внесение экзогенного органического вещества, в том числе, гуминовых препаратов (Копчик, 2014). Существенно влияя на поведение ТМ в почвах, гуминовые препараты одновременно способствуют стабилизации пула органического углерода и рН, а также обогащению почв элементами питания и их оструктуриванию (Perminova, Hatfield, 2005; Park et al., 2011). Однако поведение экзогенного органического вещества – сложный и трудно прогнозируемый процесс, зависящий от широкого набора факторов, в частности от количества и состава вносимого гуминового препарата.

В лабораторном эксперименте нами было проанализировано влияние гуматов на свойства загрязненных тяжелыми металлами почв техногенных пустошей вблизи горно-металлургического комбината (ГМК) «Североникель» в Кольской Субарктике. В задачи исследований входили: 1) сопоставление влияния гуминовых препаратов различного происхождения; 2) сравнение влияния гуминовых препаратов, внесенных в разных дозах; 3) сравнение их влияния с эффектом от несения извести и минеральных удобрений.

Объекты и методы. Исследования проводили на почвах, отобранных на территории техногенных пустошей близ ГМК «Североникель», которые были отнесены к типу абраземы Al-Fe-гумусовые. Эти почвы характеризуются полным отсутствием органогенного и подзолистого горизонтов вследствие гибели растительности, развития водной и ветровой эрозии, загрязнением тяжелыми металлами, кислой реакцией среды (рН_v 4,1–5,0), низкой гидролитической кислотностью (0,8–1,6 ммоль(+)/кг) и низким содержанием органического вещества (С_{орг} 0,3–0,5%).

Модельный эксперимент продолжительностью 45 суток был проведен в климатической камере Binder при температуре и влажности, соответствующих среднемесячным климатическим показателям летнего сезона на Кольском полуострове. Было заложено 6 вариантов опыта со различными добавками: минеральные удобрения, известь, торфяной гумат (препарат «Флексом») в трех дозах и угольный гумат (препарат «Экстра») в дозе 1% от массы почвы (Табл. 1). Концентрация угольного гумата была выбрана в соответствии с результатами проведенных ранее лабораторных и полевых (в условиях летнего сезона Кольского полуострова) экспериментов (Tregubova et al., 2017). В качестве тест-растений была выбрана щучка дернистая, *Deschampsia cespitosa*, нативная для Кольского полуострова.

Содержание водорастворимых соединений углерода и азота, тяжелых металлов и рН определяли в водных вытяжках при соотношении почва:раствор 1:40. Концентрации углерода и азота в вытяжках измеряли на Shimadzu TOC Analyzer. Концентрации водорастворимых форм основных тяжелых металлов (Ni и Cu) в вытяжках определяли с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS 7500a, Agilent). рН измеряли потенциометрически на рН-метре Mettler Toledo Seven Multi. Содержание углерода микробной биомассы определяли методом фумигации-экстракции (Vance et al., 1987).

Обсуждение результатов. В таблице представлены результаты по изучению влияния условий обработки на показатели роста растений в загрязненной почве, а на рис. 1 – на изменение основных свойств этой почвы. Изменение показателей роста тест-растения указывает на то, что наиболее благоприятным является воздействие угольных гуматов в выбранной концентрации и извести без внесения дополнительного органического вещества, так как в этих вариантах развивались и побеги, и корни. При этом различия в массе побегов незначимы и, по всей видимости, торфяные гуматы способствуют росту надземной части тест-культуры так же, как и угольные.

Внесение гуминовых препаратов и мелиоранта неодинаково влияет на почвенные свойства (рис. 1). Тенденция к увеличению содержания водорастворимых соединений углерода наблюдается в

¹ Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-04-01028.

Длина и масса побегов и корней *Deschampsia cespitosa*, проросшей в течение 45 суток модельного эксперимента

| Вариант | Добавки | Доза гумата | Показатели роста тест-растения | | | | |
|---------|-----------------------|-------------|--------------------------------|-------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| | | | Число побегов, шт | Длина побегов, см | Длина корней, см | Масса побегов, г/м ² | Масса корней, г/м ² |
| 1 | НПК | – | 32 | 1,7 | – | 1,59 | – |
| 2 | НПК+CaCO ₃ | – | 49 | 2,6 | 0,4 | 2,39 | 1,46 |
| 3 | НПК+торфяной гумат | 3 л/га | 44 | 1,7 | – | 2,03 | – |
| 4 | НПК+ торфяной гумат | 300 л/га | 45 | 2,0 | – | 2,99 | – |
| 5 | НПК+ торфяной гумат | 3000 л/га | 48 | 2,4 | – | 3,27 | – |
| 6 | НПК+угольный гумат | 1% | 48 | 2,9 | 0,7 | 2,35 | 1,48 |

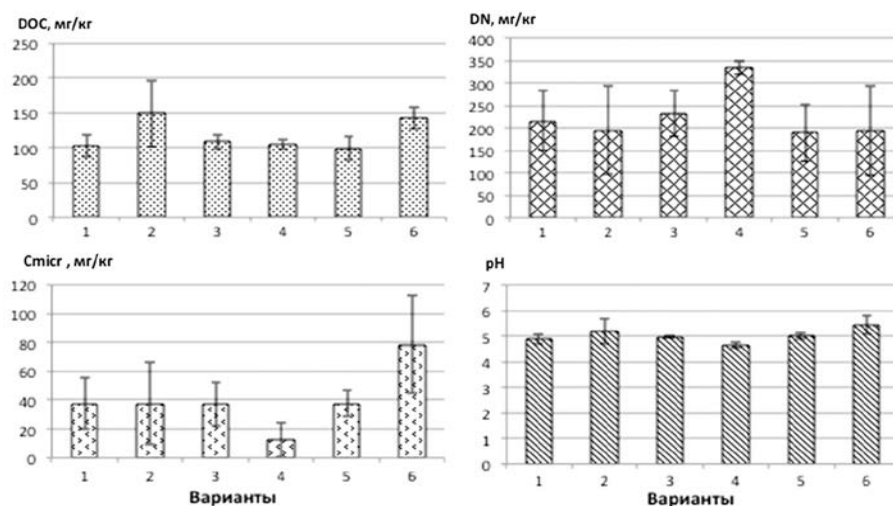


Рис. 1. Свойства загрязненных ТМ почв после окончания эксперимента в зависимости от условий обработки: содержание растворимого органического углерода (DOC) и азота (DN), углерода микробной биомассы (Smicr) и pH. Здесь и далее на графиках отображены средние величины и доверительные интервалы ($p < 0,05$).

вариантах с внесением извести и угольного гумата, в этих же вариантах слабо повышается pH почвы. Однако показательными являются содержание углерода микробной биомассы, водорастворимого азота и эмиссия CO₂. Как видно из рис. 1 и 2, внесение угольного гумата и извести способствует повышению микробной биомассы и активности почвенных микроорганизмов. При этом внесение торфяного гумата не способствует повышению активности почвенной микробиоты или даже приводит к ее угнетению, что согласуется с низким потреблением доступных форм азота и низким потоком CO₂ из почв.

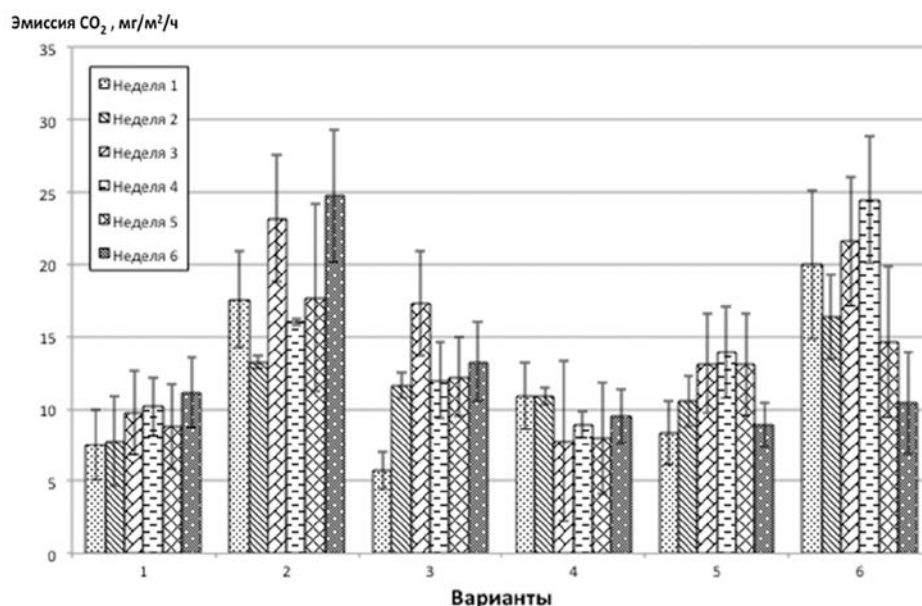


Рис. 2. Эмиссия CO₂ почвами в течение шестинедельного эксперимента.

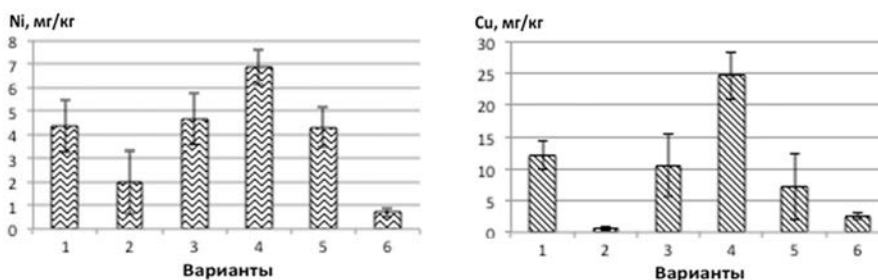


Рис. 3. Содержание водорастворимых соединений никеля и меди в почвах после окончания эксперимента.

Разное влияние внесенных гуматов на активности почвенной микробиоты и рост тест-культуры можно объяснить разным влиянием этих препаратов на содержание подвижных форм Cu и Ni в почве (рис. 3). Содержание водорастворимых форм этих ТМ в почве подчиняется единой закономерности: внесение извести и угольного гумата значительно снижают подвижность тяжелых металлов, в то время как торфяной гумат не оказывает существенного влияния на содержание их подвижных форм, либо даже способствует мобилизации ТМ при внесении в средней концентрации (300 л/га).

Выводы. Полученные результаты свидетельствуют о неодинаковом воздействии гуминовых препаратов разного происхождения и в разных концентрациях на свойства загрязненной почвы техногенной пустоши. Торфяные гуматы положительно влияют на произрастание тест-культуры, однако не снижают содержание водорастворимых форм Ni и Cu; а следовательно не оказывают благотворного влияния на почвенную микробиоту и не способствуют изменению содержания водорастворимых форм углерода.

С другой стороны, угольные гуматы оказывают положительное влияние на почвенные свойства: снижают мобильность никеля и меди, и, по всей видимости, их биологическую доступность. Возможно, это связано с повышением содержания водорастворимых форм углерода, которые образуют устойчивые комплексы с ТМ. В свою очередь снижение доступности токсичных ТМ может объяснять повышение активности почвенных микроорганизмов, а также улучшение показателей роста растений.

Основываясь на результатах проведенного эксперимента, можно заключить, что, по всей видимости, применение торфяного гумата для ремедиации выбранного объекта не эффективно без дополнительных мер, в то время, как внесение угольного гумата в выбранной дозе способствует стабилизации металлов-загрязнителей и может быть перспективным приемом при восстановлению почв с полиметаллическим загрязнением.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ПАБСИ КНЦ РАН за сбор и предоставление семян *Deschampsia cespitosa*.

Литература

- Копчик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 7. С. 851–868.
- Park J.H., Lamb D., Paneerselvam P., Choppala G., Bolan N., Chung J.W. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils // Journal of Hazardous Materials. 2011. V. 185. No. 2. P. 549-574.
- Perminova I., Hatfield K. Remediation Chemistry of Humic Substances: Theory and Implications for Technology // Perminova I.V., Hatfield K., Hertkorn N. (eds). Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice. 2005. NATO Science Series (Series IV: Earth and Environmental Series). Vol. 52.
- Tregubova P.N., Koptsik G.N., Stepanov A.A., Smirnova I.E., Kadulin M.S., Turbaevskaya V.V., Zakharenko A.I. Application of humic substances in the remediation of heavy-metal-polluted soils of the subarctic zone of the Kola Peninsula // Moscow University Soil Science Bulletin. 2017. Vol. 72. No. 5. P. 207–214.
- Vance E., Brookes P., Jenkinson D. An extraction method for measuring soil microbial biomass C // Soil Biol. Biochem. 1987. V. 19. P. 703-707.

НА ПУТИ К ПОЛУЧЕНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ФОТОДЕСТРУКТОРОВ ПЕСТИЦИДОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЧВЕННЫХ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ¹

О.А. Трубецкой*, О.Е. Трубецкая**

*Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Пушкино; olegi03@yahoo.com

**Филиал Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Пушкино; trub@bibch.ru

Одной из сравнительно недавно обнаруженных базисных функций природных почвенных и водных гуминовых веществ (ГВ) является их способность осуществлять деградацию или трансформацию

¹ Работа поддержана грантом РФФИ № 8-016-00078а.

органических загрязнителей с использованием энергии солнечного света. Поглощая свет, ГВ переходят в возбужденное триплетное состояние, а также стимулируют образование реактивных промежуточных продуктов - синглетного кислорода, пероксид ионов и гидроксильных радикалов, способных разрушать органические загрязняющие вещества, тем самым активно участвуя в очистке окружающей среды. Следует особо отметить, что в отсутствие ГВ значительное количество поллютантов не поддается существенной деградации под действием моно- или полихроматических источников света. Механизмы фотохимических превращений поллютантов в присутствии ГВ и интегральные структурные компоненты и хромофоры, осуществляющие эти реакции, еще не определены.

Одним из путей решения данной задачи является фракционирование ГВ с целью получения более гомогенных фракций, обладающих повышенной по сравнению с исходным препаратом фотохимической активностью, и/или фракций, обогащенных характеристическими структурными компонентами. Однако до недавнего времени не удавалось обнаружить в составе природных ГВ стабильные фракции, имеющие повышенную по сравнению с исходным препаратом фотохимическую активность. Решение данной проблемы осложняется отсутствием единого мнения о механизмах образования и базовых принципах строения ГВ. В настоящее время существует две принципиально различные модели строения ГВ – макромолекулярная (ГВ – разветвленный гетерополимер ароматических соединений) и супрамолекулярная (ГВ – ассоциат многочисленных небольших молекул, связанных вместе межмолекулярными нековалентными связями). Однако прямых экспериментальных данных в пользу макромолекулярной или супрамолекулярной модели строения ГВ до сих пор не представлено.

На базе оригинального метода электрофореза ГВ в сочетании с эксклюзивной хроматографией из нескольких различных по генезису почв были выделены стабильные фракции ГВ, различающиеся по электрофоретической подвижности и номинальным молекулярным размерам. В течение последних 20 лет проведено комплексное исследование полученных фракций новейшими физико-химическими методами. Было показано принципиальное различие фракций по целому ряду физико-химических характеристик и содержанию структурных компонентов. Обнаружены фракции, позволяющие в 10-30 раз ускорять разложение органических загрязнителей под действием солнечного света по сравнению с исходными препаратами ГВ. Полученные данные экспериментально подтверждают супрамолекулярную организацию почвенных ГВ.

ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА НАНОСОРБЕНТОВ Fe_3O_4 /ГК С РАЗЛИЧНОЙ ПРЕДЫСТОРИЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ¹

П.В. Учанов*, Л.С. Кулябко**, Т.О. Кузнецова**, А.И. Парамонова***,
Г.Г. Кривцов****, К.А. Кыдралиева**

*Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцова РАН, Москва; pavel-uchanov@mail.ru

**Московский авиационный институт, Москва; l.kylyabko@gmail.com

***МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

****Институт вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова РАМН, Москва

Введение. Композиты на основе магнитных наночастиц оксидов железа с высокой поверхностной активностью и природных комплексонов – гуминовых веществ, выступающих стабилизирующими агентами и защитной оболочкой наночастиц, являются перспективными ремедиационными препаратами благодаря высокой эффективности связывания различных экотоксикантов и возможности их магнитной сепарации [1]. В настоящее время отсутствуют стандартизованные индикаторы токсичности наноматериалов, которые учитывали бы вклад таких характеристик, как поверхностные характеристики, размер, форма, состав, химическая реактивность составляющих их частиц. Отсутствуют данные об органах-мишенях действия конкретных наноматериалов, а применяемые разными исследователями методы оценки экотоксичности наноматериалов не отличаются большой специфичностью [2].

При оценке биобезопасности наноматериалов важным является также учет изменения микроструктурных характеристик наночастиц в изменяющихся условиях окружающей среды (физическое воздействие, pH, влияние биоты, УФ воздействие и др.), приводящее к изменению токсичности нативных наночастиц. Так, показано [3], что ионные формы и наночастицы одних и тех же частиц оказывают различное токсическое воздействие на одни и те же испытываемые организмы, в частности, частицы в наночастиц оказываются менее токсичными, чем эти же частицы в окисленном состоянии. Таким образом, применение наносорбционных материалов и расчет эффективных норм воздействия на природные объекты должны основываться на оценке биобезопасности синтезированных нанопрепаратов с ис-

¹ Исследование проведено в рамках гранта РФФИ 18-33-01270/18: "Сорбционные свойства магнитных углерод-содержащих нанокомпозитов по отношению к тяжелым металлам и бензапирену".

пользованием как минимум двух видов тест-организмов по аналогии с действующими критериями отнесения отходов к определенному классу опасности в связи с отсутствием стандартизованных индикаторов токсичности наноматериалов [2].

Целью настоящего исследования являлось выявление токсикологических особенностей модифицированных гуминовыми кислотами наночастиц магнетита с различной предысторией получения.

Объекты и методы исследования. В качестве нанообъектов использовали два образца нанокompозита на основе Fe_3O_4 с гуминовыми кислотами (ГК), полученные методами химического соосаждения солей Fe (II, III) в матрице ГК ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-Х}$) и твердофазного диспергирования магнетита в среде ГК в планетарной мельнице ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-М}$) [4]. Согласно данным рентгенофазового анализа основной фазой в обоих случаях является магнетит Fe_3O_4 . Средние размеры частиц, рассчитанные по уравнению Шеррера, составили около 6 нм для образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-Х}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-М}$. Однако, анализ мессбауеровских спектров показал, что образец, полученный механохимическим диспергированием $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-М}$, преимущественно является маггемитом Fe_2O_3 , что указывает на окисление исходного прекурсора композита Fe_3O_4 . На ИК-спектрах образцов также имеются различия в структуре композитов: появляются новые полосы поглощения на спектрах $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-М}$, указывающие на изменение структуры ГК в результате механического воздействия в планетарной мельнице [4].

Экотоксикологическую оценку проводили стандартными методами, рекомендованными для целей государственного экологического анализа – ФР.1.39.2006.02506; ФР.1.39.2007.03223; ФР.1.31.2009.06301. Применены стандартизованные тест-культуры живых организмов разной таксономической принадлежности, представляющие разные трофические уровни экосистем – продуценты (высшие растения, водоросли) и консументы (простейшие). В работе исследовали биоактивность нанокompозитов в диапазоне концентраций 0,001–1,0 масс. % по установленным методиками токсикометрическим параметрам.

Результаты и обсуждение. Результаты испытаний биологической активности $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-Х}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-М}$ по широко распространенному стандартному тест-параметру – выживаемости инфузорий *Paramecium caudatum* показали низкую разрешающую способность данного метода применительно к препарату $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-М}$, поскольку визуализация и учет выживших инфузорий при концентрациях более 0,01% оказалось затруднительной из-за темной окраски испытуемых растворов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-М}$. Образцы нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-Х}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-М}$ в концентрациях 0,01 и 0,1% не проявляли токсичности.

В экспериментах с микроводорослями *Scenedesmus quadricauda* токсичность образца нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-Х}$, полученного методом химического соосаждения, была ниже по сравнению с нанокompозитом, полученным методом механохимического синтеза. Тестирование токсичности образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-Х}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-М}$ по флуоресцентным параметрам микроводорослей показало токсический эффект $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-М}$ на флуоресценцию клеток *Scenedesmus* при концентрации 0,1%. Наблюдалось существенное подавление фотосинтетической активности в первые двое суток. Однако, для нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-Х}$ наблюдалось стимулирование фотосинтетической активности, в особенности, при исходной концентрации образца. Вероятно, это может быть связано с дополнительным вкладом ГК во флуоресценцию исследуемых образцов.

Токсичность образцов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-Х}$ по отношению к высшим растениям (*Sinapis alba*) в исследуемых интервалах концентраций не выявлена. Однако 1,0%-й раствор композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-М}$ является токсичным (наблюдается полное подавление роста корней проростков горчицы относительно контроля), в то время как пробы 0,001, 0,01 и 0,1% не вызывают острой токсичности или стимуляции роста растений.

Выводы. Экотоксикологическая оценка образцов нанокompозитов с использованием рекомендованных для целей экологического контроля стандартизованных тест-организмов разных трофических уровней показала, что токсичность наночастиц магнетита определяется корреляциями «предыстория получения – химический состав частицы» и «состояние поверхности – фазовый состав / структура – морфология (размер частиц)», и, в конечном итоге, влияет на практическую значимость полученных результатов и поведение наночастиц в окружающей среде.

Литература

1. Kydralievа KA, Yurishcheva AA, Dzhardimalieva GI, Jorobekova SJ. Nanoparticles of magnetite in polymer matrices: synthesis and properties. *J Inorg Organomet Polym Mater*. 2016, 26 (5): 1212-1230.
2. Терехова В.А., Гладкова М.М. Инженерные наноматериалы в почве: проблемы оценки их воздействия на живые организмы. *Почвоведение*, 2014, том 1, С. 82-90.
3. Notter D.A., Mitrano D.M. и Nowack B. Are nanosized or dissolved metals more toxic in the environment? a meta-analysis. *Env. Toxicology and Chemistry*, 2014, 33 (12): 2733–2739.
4. Yurishcheva A.A., Dzhardimalieva G.I., Kasymova E.J., Pomogailo S.I., Kydralievа K.A., Li S.P. The structure of nanocomposites based on magnetite and humic acids produced by chemical coprecipitation and mechanochemical synthesis. *Nanomechanics Science and Technology: An International Journal*. 2014, 5(4): 323–336.

**БИОПРЕПАРАТЫ И БИОТЕХНОЛОГИИ
ДЛЯ ОЧИСТКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ¹**

А.Е. Филонов **, И.Ф. Пунтус*, Л.И. Ахметов*, А.А. Ветрова*, А.А. Иванова*, И.А. Нечаева** *, Я.А. Делеган*, К.В. Петриков*, Т.В. Фунтикова*, В.А. Забелин***, А.М. Боронин***

**ИБФМ РАН, Пущино, filonov.andrey@rambler.ru*

***ТулГУ, Тула*

****ООО «Биоойл», Новосибирск*

Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами в настоящее время является глобальной проблемой (Vogt and Richnow, 2013). По величине вредного влияния на экосистемы нефтепродукты и нефть находятся на втором месте после радиоактивного загрязнения (Экологические проблемы..., 2007). Несовершенство технологий добычи, транспортировки, переработки и хранения нефти приводят к ее аварийным разливам, которые достигают 60–70 млн. тонн в год, что составляет около 2% общей мировой добычи.

Существующие физические, химические и термические методы очистки не только дороги и недостаточно эффективны, но и могут наносить дополнительный вред окружающей среде. Поэтому необходимость разработки и применения новых, эффективных, недорогих и экологически безвредных методов очистки от нефтяных загрязнений очевидна. Показано, что биоремедиация имеет огромный потенциал и конкурентные преимущества, прежде всего, вследствие ее экологической безопасности и низкой стоимости (Wang et al., 2011).

Все чаще для очистки суши и акваторий от нефти и нефтепродуктов используют биопрепараты, которые содержат жизнеспособные клетки отдельных штаммов углеводородокисляющих микроорганизмов или их ассоциаций.

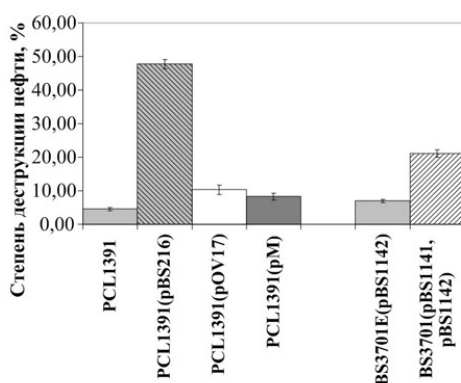
В России большинство месторождений нефти и загрязненных нефтью территорий расположено в северных регионах. Несмотря на многократное увеличение объемов рекультивационных работ, проблема нефтяного загрязнения остается чрезвычайно острой (Чижов, 2008). Работы в направлении фито- и биоремедиации проводятся во многих странах мира, однако эффективность биоремедиации при низких температурах к настоящему времени мало изучена, а проблема очистки от нефтяных загрязнений до сих пор не решена. Поэтому, особенно актуально изучение процессов биодеградации и биоремедиации, а также разработка эффективных биопрепаратов и технологий очистки от нефтяных загрязнений в условиях холодного и умеренного климата.

На основании скрининга коллекции микроорганизмов лаборатории биологии плазмид ИБФМ РАН и коллекции бактерий ЗАО «Биоойл» были отобраны и охарактеризованы бактерии, которые вошли в состав биопрепарата «МикроБак» и микробной ассоциации «ВиО», способных эффективно разлагать углеводороды нефти в условиях умеренного и холодного климата (Filonov et al., 2012). Для разработки биопрепаратов были выработаны критерии отбора штаммов-нефтедеструкторов. Комбинация всех перечисленных ниже свойств, наиболее значимых для эффективной деградации углеводородов нефти, не описана ни для одного из известных биопрепаратов. К этим свойствам относятся следующие:

- способность к деградации высоких концентраций нефти или нефтепродуктов (до 30%) в широком диапазоне температур (от 4 до 42°C);
- способность к деградации углеводородов в широком интервале pH среды (4–10);
- галотолерантность (до 5% NaCl);
- наличие катаболических плазмид;
- продуцирование эффективных биоПАВ;
- способность к колонизации корней растений;
- совместимость микроорганизмов в составе ассоциации.

Для выявления роли катаболических плазмид в процессе биодеградации углеводородов нефти проводили изучение утилизации нефти плазмидосодержащими штаммами-деструкторами рода *Pseudomonas* по сравнению с их бесплазмидными вариантами. Наши предыдущие исследования показали, что наличие плазмид биодеградации ароматических углеводородов в штаммах-хозяевах приводит к увеличению степени деструкции нефти в жидкой минеральной среде и в почвенных микрокосмах, а также к повышению численности плазмидосодержащих бактерий по сравнению с их бесплазмидными вариантами (Ветрова с соавт., 2009). Из данных, представленных на рисунке, следует, что степень деструкции нефти природными штаммами, содержащими плазмиды биодеградации ароматических углеводородов (pBS216, pOV17 и pM) выше по сравнению с аналогичным бесплазмидным штаммом PCL1391, а степень деструкции нефти штаммом, содержащим 2 плазмиды pBS1141 и pBS1142, выше по сравнению с аналогичным штаммом, имеющим только 1 из плазмид.

¹ Исследование проведено в рамках гранта РФФИ 16-05-00617.



Степень деструкции нефти природными плазмидосодержащими штаммами-деструкторами ПАУ и их бесплазмидными вариантами за 7 суток роста в жидкой минеральной среде при 24°C за вычетом абиотической убыли нефти (рМ – плазида биодegradации нафталина рNF142::Тс)

Полученные результаты показывают, что важным аспектом катаболического потенциала микроорганизмов в процессе деструкции нефти является комбинация «бактериальный хозяин — плазмиды». Наличие плазмид в штаммах обусловило и изменение фракционного состава в остаточной нефти. Было обнаружено увеличение степени деструкции гексановой, бензольной и бензольно-спиртовой фракций по сравнению с бесплазмидными штаммами.

Изучение горизонтального переноса плазмид доказано как в модельных системах, так и в естественных почвенных условиях – в экспериментах, заложенных на территории очистных сооружений г. Пушкино. Для этого были получены маркированные штаммы и плазмиды, а также разработан метод мониторинга интродуцированных в почву штаммов. Показано, что в естественных условиях, так же как и в лабораторных экспериментах происходило ускорение процесса дегradации нафталина. Ускорение процесса происходило как за счет кооперации аборигенных штаммов-деструкторов и трансконъюгантов, появляющихся вследствие переноса аборигенных плазмид биодegradации в интродуцированный бесплазмидный штамм-реципиент *P. putida* КТ2442, так и вследствие горизонтального переноса плазмиды из интродуцированного плазмидосодержащего штамма *P. putida* КТ2442 (рNF142::Тс) в аборигенные почвенные бактерии рода *Pseudomonas*, близкие к видам *P. lini*, *P. alcaligenes*, *P. jessenii*, *P. frederiksbergensis*, *P. graminis*, *P. putida* (Ахметов с соавт., 2008).

Таким образом, интродукция микроорганизмов – потенциальных доноров плазмид биодegradации ароматических углеводов может интенсифицировать процессы очистки и повышать биодegradативный потенциал микробных популяций в загрязненных углеводородами экосистемах путем переноса плазмид и генов биодegradации в эндогенные микроорганизмы.

В результате скрининга 220 штаммов-деструкторов углеводов нефти на основании детального анализа их свойств отобрано 15 наиболее эффективных психротрофных штаммов-нефтедеструкторов, способных к дегradации высоких концентраций нефти и нефтепродуктов (до 30%) при повышенной концентрации соли (до 5% NaCl), в широком диапазоне температур (4–42°C) и значений почвенной кислотности (рН от 4 до 10), а также образующих биоэмульгаторы. Штаммы принадлежат к родам *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Micrococcus* и *Serratia*.

На основе проведенных исследований разработан, испытан и запатентован биопрепарат «МикроБак» (*Pseudomonas* spp., *Rhodococcus* spp.), который может применяться для очистки почв и грунтов от нефтяных загрязнений в условиях холодного и умеренного климата (Патент РФ №2378060). В его состав вошли штаммы *Rhodococcus* sp. X5, *Rhodococcus* sp. S67, *Pseudomonas fluorescens* 142NF(pNF142), *Pseudomonas putida* BS3701(pBS1141, pBS1142). Отличительными особенностями данной микробной ассоциации «МикроБак» является сочетание следующих свойств: во-первых, способность к росту и дегradации углеводов в широком диапазоне температур (от 4 до 32°C), что определяет возможность ее использования при биоремедиации нефтезагрязненных территорий в разных регионах России; во-вторых, дегradация нефти и нефтепродуктов возможна в присутствии 3–5% NaCl; в-третьих, микроорганизмы синтезируют биоэмульгаторы и обладают высокой эмульгирующей активностью при культивировании в минеральных средах с нефтепродуктами в качестве источника углерода и энергии; в-четвертых, бактерии рода *Pseudomonas* обладают конъюгативными плазмидами биодegradации ПАУ; наличие же таких плазмид увеличивает дегradативный потенциал путем распространения генов среди аборигенных микроорганизмов.

Также разработан и испытан опытный образец биопрепарата «ВиО», в состав которого вошли штаммы *Acinetobacter baumannii* 1В, *Acinetobacter baumannii* 7, *Pseudomonas putida* F701 и *Rhodococcus erythropolis* S26. Следует отметить, что бактерии *A. baumannii* 1В и *A. baumannii* 7 несут плазмиды биодegradации гексадекана, а у штамма *P. putida* F701 в составе конъюгативной плазмиды рF701а есть

гены биодegradации нафталина. Таким образом, отобранная ассоциация плазмидосодержащих штаммов-деструкторов перспективна для очистки водных и почвенных экосистем от загрязнения высокими концентрациями нефтепродуктов (до 30%) в широком диапазоне температур (4–42°C) и pH (4–10).

Лабораторные испытания опытных образцов биопрепаратов «МикроБак» и «ВиО» продемонстрировали их высокую эффективность по сравнению с известными коммерческими биопрепаратами. Полевые испытания биопрепарата «МикроБак» при пониженной температуре (от 0 до +22°C) показали, что за два месяца (в зависимости от условий) он способен утилизировать от 50 до 90% нефти и дизельного топлива.

Для повышения эффективности деградации нефти в почве разработаны растительно-микробные ассоциации, из которых наиболее перспективной оказалась «ВиО-ячмень». В полевых испытаниях на территории нефтяных месторождений Ямало-Ненецкого автономного округа за два месяца при колебании температуры воздуха от -2 до +24°C наибольшая эффективность деградации нефти наблюдалась на участке, обработанном ассоциацией «ВиО» — ячмень по сравнению с ассоциациями биопрепаратов ЗАО «Биоойл» с ячменем: 89 и 70–75% соответственно.

В настоящее время продолжается поиск оптимального подхода к решению очистки почвы от нефтяного загрязнения в условиях жаркого климата. Ремедиационные технологии очистки грунтов и водных систем от нефти в жарком аридном климате разрабатываются с учетом его особенностей, а именно резких суточных перепадов температур, высоких темпов испарения воды и, как следствие, повышенной засоленности и низкой влажности грунта. Эффективность утилизации нефти большинством известных микроорганизмов-деструкторов в таких условиях существенно снижается. Для деструкции нефти в жарком аридном климате перспективным является применение термотолерантных микроорганизмов, для которых такой климат с температурами до 50°C не является стрессовым.

В результате проведенных исследований разработан консорциум термотолерантных нефтеокисляющих актиномицетов *Gordonia* sp. 1D, *Rhodococcus erythropolis* Par7, *R. pyridinivorans* L5A-BSU, который может быть использован как основа биопрепарата для деструкции нефти и нефтепродуктов в регионах с жарким аридным климатом (Патент РФ №2617941). Полученная микробная ассоциация утилизирует нефть и нефтепродукты при уровне загрязнения до 10%, в интервале температур 20–50°C, а также условиях засоления (до 7% соли) в водных и грунтовых экосистемах, в том числе с низкой (около 10%) влажностью грунта. Показана эффективность этой ассоциации штаммов в условиях, моделирующих жаркий аридный климат (уровень загрязнения нефтью 2%, соленость 3%, влажность грунта 10%): при температурах 24°C и 45°C степень деструкции нефти составила 70% и 59% (за вычетом абиотической убыли) соответственно.

Литература

1. Vogt C., Richnow H.H. Bioremediation via *in situ* microbial degradation of organic pollutants // Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 2014. V. 142. P. 123-146.
2. Экологические проблемы топливно-энергетического комплекса России // Зеленый мир. 2007. № 1-2. С. 6-8.
3. Wang Q., Zhang S., Li Y., Klassen W. Potential Approaches to Improving Biodegradation of Hydrocarbons for Bioremediation of Crude Oil Pollution // Journal of Environmental Protection. 2011. N 2. P. 47-55.
4. Чижов В.Е., Долингер В.А., Захаров А.И. Особенности нефтяного загрязнения территории Ханты-Мансийского автономного округа // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. 2008. № 8. С. 15-21.
5. Filonov A., Ovchinnikova A., Vetrova A., Puntus I., Nechaeva I., Petrikov K., Vlasova E., Akhmetov L., Shestopalov A., Zabelin V., Boronin A. Oil-spill bioremediation, using a commercial biopreparation "MicroBak" and a consortium of plasmid-bearing strains "V&O" with associated plants / In: Introduction to Enhanced Oil Recovery (EOR) Processes and Bioremediation of Oil-Contaminated Sites / Ed. by Dr. Laura Romero-Zerón. Rijeka: InTech, 2012. P. 291–318.
6. Ветрова А.А., Овчинникова А.А., Пунтус И.Ф., Филонов А.Е., Боронин А.М. Интенсификация биодegradации нефти плазмидосодержащими штаммами *Pseudomonas* в модельных почвенных системах // Биотехнология. 2009. № 4. С. 82–90.
7. Ахметов Л.И., Филонов А.Е., Пунтус И.Ф., Кошелева И.А., Нечаева И.А., Йонге Д., Петерсен Дж., Боронин А.М. Горизонтальный перенос катаболических плазмид в процессе биодegradации нафталина в модельной почве. // Микробиология, 2008, Т. 77. №1. С. 29–39.
8. Филонов А.Е., Кошелева И.А., Самойленко В.А., Шкидченко А.Н., Нечаева И.А., Пунтус И.Ф., Гафаров А.Б., Якшина Т.В., Боронин А.М., Петриков К.В. Биопрепарат для очистки почв от загрязнений нефтью и нефтепродуктами, способ его получения и применения. Патент Российской Федерации №2378060. Приоритет изобретения 05.07.2007. Оpubл. 10.01.2010. Бюл. № 1.
9. Делеган Я.А., Ветрова А.А., Иванова А.А., Чернявская М.И., МТиток.А., Филонов А.Е., Боронин А.М. Консорциум термотолерантных бактериальных штаммов для деградации нефти и нефтепродуктов в грунтах и водах в условиях жаркого климата. Патент Российской Федерации №2015143402. Приоритет 13.10.2015. Оpubл. 19.04.2017 Бюл. № 11.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АБОРИГЕННЫХ ШТАММОВ
УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИХ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССАХ
БИОРЕМЕДИАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ НА ТЕРРИТОРИИ ЗАПОВЕДНИКА «ПАСВИК»
Н.В. Фокина*, В.А. Мязин** **, М.В. Корнейкова***

**Институт проблем промышленной экологии Севера – обособленное
подразделение ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты*

***Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН,
Санкт-Петербург; NadezdaVF@yandex.ru*

Проблема загрязнения нефтью и нефтепродуктами природных сред северных регионов России не теряет своей остроты. От загрязнения углеводородами нефти в первую очередь страдает почва. В результате нарушения почвенного покрова усиливается эрозия почв. Уже 2 г нефти в 1 кг почвы угнетают жизнедеятельность растений и почвенную микробиоту. Это ведет к нарушению естественных биоценозов, уменьшению видового разнообразия, продуктивной способности и ферментативной активности почв (Aislabie et al., 2004; Baraniecki et al., 2002; Ritchie, 2003; Vasileva-Tonkeva and Gesheva, 2005; Evdokimova et al., 2012).

Эффективным средством ликвидации загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами является биоремедиация с использованием микроорганизмов-нефтедеструкторов. Поддерживать численность микроорганизмов в целом и углеводородоокисляющих бактерий в частности на достаточно высоком уровне для обеспечения интенсивного процесса разложения нефтепродуктов возможно двумя способами: внесением фосфорных и азотных удобрений для стимуляции роста аборигенных микроорганизмов-нефтедеструкторов и внесением биопрепаратов, содержащих микроорганизмы, активно разлагающие углеводороды (Ferguson et al., 2003; Walworth et al., 2003). Многочисленные исследования показывают, что микроорганизмы могут интенсивно разлагать углеводороды при низких температурах. Также показана возможность применения биопрепаратов для восстановления нефтезагрязненных земель в арктических условиях (Poland et al., 2003; Powell et al., 2006).

Объекты и методы. Исследования проведены на территории Мурманской обл. в Государственном природном заповеднике «Пасвик», расположенном в Печенгском районе в долине реки Паз по обе стороны государственной границы России и Норвегии. Преобладающие типы почв – иллювиально-железистые подзолы.

Загрязнение горы Каскама (351 м над ур. м.) приходится на середину 90-х годов XX века, когда была расформирована воинская часть, располагавшаяся на вершине. Разлив нефтепродуктов носит обширный характер. На загрязненной территории наблюдается локальная эрозия почвы и исчезновение растительного покрова.

Результаты исследований показали, что содержание НП в почвах загрязненных участков горы Каскама в среднем составляет 62 г/кг. Самое большое превышение ОДК наблюдалось в почве, взятой с юго-восточного склона горы. Также эта почва проявляла наибольшую фитотоксичность. Длина проростков и корней тест-растений, высеянных в эту почву, была, соответственно, в 4 и 3 раза меньше, чем в чистом контроле.

Исследование основных трофических групп почвенных бактерий показало, что их численность в загрязненном грунте ниже, чем в органогенном горизонте фоновых почв, за исключением углеводородоокисляющих бактерий (УОБ). Сообщества почвенных микромицетов в загрязненной почве также находились в угнетенном состоянии, их численность была ниже фоновых показателей в 8 и более раз.

Активность почвенных ферментов в загрязненной почве была чрезвычайно низкой, что свидетельствует о сильном ингибировании или прекращении процессов биотрансформации органических веществ в почве (Мязин и др., 2016).

В 2017 году на горе Каскама были продолжены исследования биодеградации углеводородов и продуктов их трансформации на территории, загрязненной нефтепродуктами. Для проведения работ был выбран загрязненный участок размером 4 × 4 метра на вершине горы. Его поверхность была очищена от мусора, крупных камней и веток. Верхний слой на глубину 5–7 см был перемешан путем рыхления и выровнен. На данном участке были выделены опытные варианты размером 1 м² (рис. 1а).

В рамках данного исследования были опробованы три микробных биопрепарата, содержащих активные штаммы бактерий, микромицетов, бактерий и микромицетов в ассоциации, выделенных из загрязненных почв Мурманской области. Биопрепараты вносили на поверхность почвы совместно с минеральным удобрением (рис. 1б).

Отбор проб проводили дважды: перед внесением биопрепаратов в начале вегетационного периода (июнь) и через 3 месяца в конце вегетации (сентябрь). В образцах почвы на первом этапе определяли концентрацию нефтепродуктов (ПНДФ 16.1:2.2.22-98 (ФР.1.31.2015.20500) «Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах

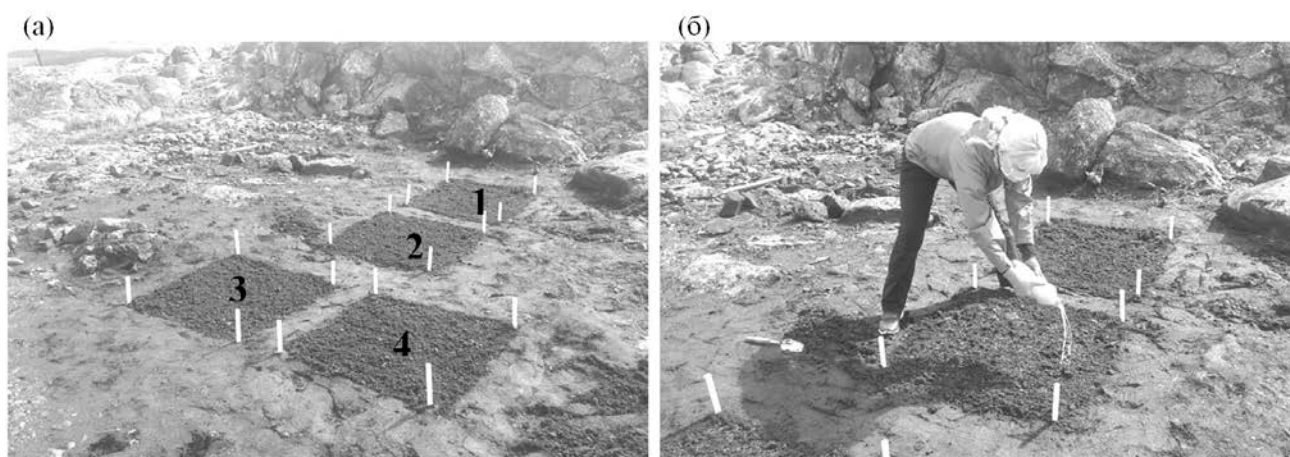


Рис. 1. Опытные варианты (а) и внесение биопрепаратов (б): 1 – загрязненная почва; 2 – загрязненная почва + бактериальный препарат; 3 – загрязненная почва + грибной препарат; 4 – загрязненная почва + бактериально-грибной препарат.

и донных отложениях методом ИК-спектрометрии), влажность (ГОСТ 5180-2015 «Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик») и значение pH (ГОСТ 26483-85 «Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее pH по методу ЦИНАО»).

Результаты и обсуждение. Определение концентрации нефтепродуктов показало, что среднее содержание углеводородов в почве на загрязненном участке составило $35,9 \pm 4,5$ г/кг. За один вегетационный период достоверное снижение на 28% содержания углеводородов в почве произошло только в варианте с бактериальным препаратом (рис. 2).

Внесение биопрепаратов привело к незначительному увеличению влажности почвы. Наиболее влажными были варианты 1 и 2 (64 и 45% соответственно) (рис. 3).

В результате внесения биопрепаратов значения pH почвы за вегетационный период достоверно не изменились и не отличались для различных вариантов опыта (рис. 4).

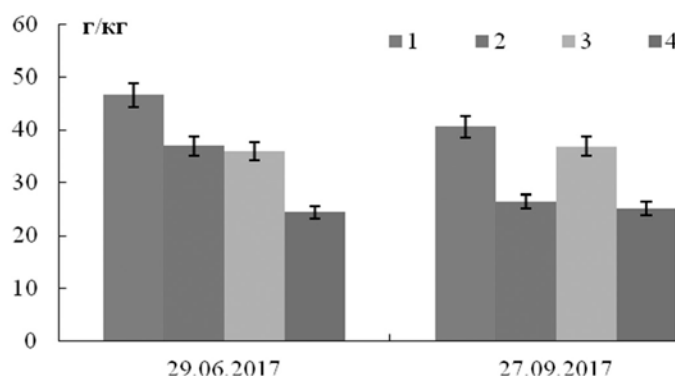


Рис. 2. Содержание нефтепродуктов в загрязненной почве до и через 3 месяца после внесения биопрепаратов: 1 – загрязненная почва; 2 – загрязненная почва + бактериальный препарат; 3 – загрязненная почва + грибной препарат; 4 – загрязненная почва + бактериально-грибной препарат.

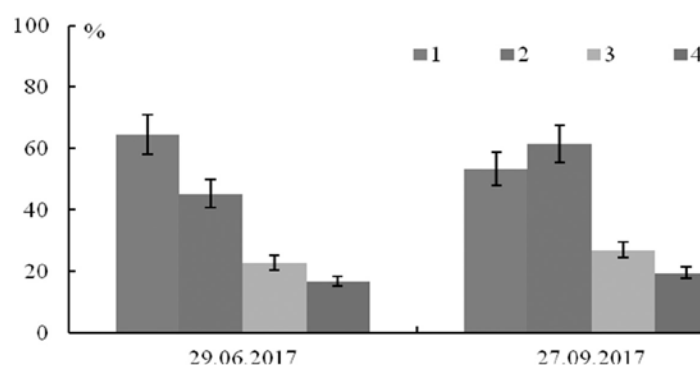


Рис. 3. Влажность почвы до и через 3 месяца после внесения биопрепаратов: 1 – загрязненная почва; 2 – загрязненная почва + бактериальный препарат; 3 – загрязненная почва + грибной препарат; 4 – загрязненная почва + бактериально-грибной препарат.

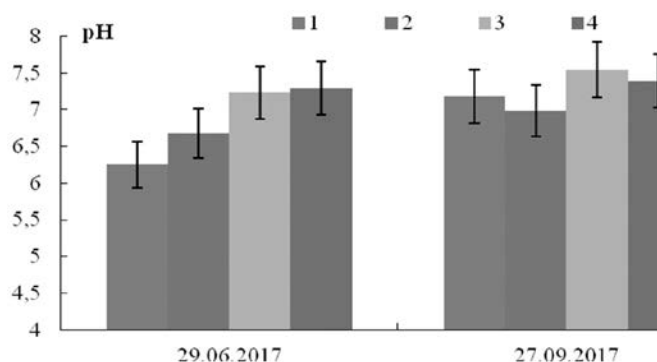


Рис. 4. Значение рН почвы до и через 3 месяца после внесения биопрепаратов: 1 – загрязненная почва; 2 – загрязненная почва + бактериальный препарат; 3 – загрязненная почва + грибной препарат; 4 – загрязненная почва + бактериально-грибной препарат.

Выводы. Таким образом, по результатам наблюдений в течение одного вегетационного периода по исследованным показателям нельзя еще с уверенностью сказать о положительном влиянии биопрепаратов на скорость биоремедиации почвы. Для получения достоверных результатов необходимо продолжать исследования в этом направлении.

Литература

1. Мязин В.А., Фокина Н.В., Корнейкова М.В. Биологическая активность как показатель эффективности восстановления нефтезагрязненных почв // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных экосистем: Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием 5-8 декабря 2016 г. Киров: ООО Издательство «Радуга-ПРЕСС». 2016. С. 3-8.
2. Aislabie, J. M., Balks, M. R., Foght, J. M., and E. J. Waterhouse. 2004. Hydrocarbon spills on Antarctic soils: Effects and management. *Environmental Science & Technology* 38. P. 265–1274.
3. Baraniecki, C. A., Aislabie, J., and J. M. Foght. 2002. Characterisation of *Sphingomonas* sp. Ant 17, an aromatic hydrocarbon-degrading bacterium isolated from Antarctic soil. *Microbial Ecology* 43. P. 44–54.
4. Evdokimova Galina, Masloboev Vladimir, Mozgova Natalia, Myazin Vladimir and Fokina Nadezda. Bioremediation of Oil-Polluted Cultivated Soils in the Euro-Arctic Region // *Journal of Environmental Science and Engineering A* 1 (2012) – P. 1130-1136.
5. Ferguson, S. H., Franzmann, P. D., Revill, A. T., Snape, I., and J. L. Rayner. 2003. The effects of nitrogen and water on mineralisation of hydrocarbons in diesel-contaminated terrestrial soils. *Cold Regions Science and Technology* 37. P. 197–212.
6. Poland, J. S., Riddle, M. J., and B. A. Zeeb. 2003. Contaminants in the Arctic and the Antarctic: A comparison of sources, impacts, and remediation options. *Polar Record* 39. P. 369–384.
7. Powell, S. M., Ma, W. K., and S. D. Siciliano. 2006. Isolation of denitrifying bacteria from hydrocarbon-contaminated Antarctic soil. *Polar Biology* 30. P. 69–74.
8. Ritchie, G. D. 2003. Biological and health effects of exposure to kerosene-based jet fuels and performance additives. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* 6. P. 357–451.
9. Vasileva-Tonkova, E. and V. Gesheva. 2005. Glycolipids produced by Antarctic *Nocardioides* sp. during growth on n-paraffin. *Process Biochemistry* 40. P. 2387–2391.
10. Walworth, J. L., Woolard, C. R., and K. C. Harris. 2003. Nutrient amendments for contaminated peri-glacial soils: Use of cod bone meal as a controlled release nutrient source. *Cold Regions Science and Technology* 37. P. 81–88.

ДЕГИДРОГЕНАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ В ПРОЦЕССЕ ИХ БИОРЕМЕДИАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОСОРБЕНТОВ

Ф.М. Хабибуллина*, А.А. Шубаков**, Е.А. Михайлова** ***

*Российский университет дружбы народов, Москва; khabibullina.fluza@mail.ru

**Институт физиологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар; shubakov@physiol.komisc.ru

***НИИ сельского хозяйства Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар; elena_elkina@mail.ru

Биоремедиация – один из эффективных методов очистки окружающей среды от техногенных загрязнений. Разработка и совершенствование технологий биоремедиации, особенно почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, в настоящее время является областью активных фундаментальных и прикладных исследований. Для биоремедиации нефтезагрязненных почв все чаще используют биотехнологические методы, основанные на применении микроорганизмов, в частности, их природных ассоциаций [1].

Микробиологическая активность играет важную роль в регуляции плодородия почвы, и в частности в процессах биоремедиации нефтезагрязненной почвы. Микробиологическая активность связана

Актуальная активность дегидрогеназы ($A_{\text{Дакт}}$) в нефтезагрязненной почве в процессе ее биоремедиации с использованием биосорбентов

| Варианты опыта | $A_{\text{Дакт}}$ (мкл H_2 /г субстрата в час) в разные сроки отбора, сутки | | | | | |
|--------------------------------------|---|------|------|------|------|------|
| | исходная | 7 | 14 | 29 | 43 | 88 |
| 1. Контроль | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,09 | 0,26 |
| 2. Бактериально-дрожжевой биосорбент | 0,12 | 0,13 | 0,13 | 0,14 | 0,27 | 0,40 |
| 3. Грибной биосорбент | 0,06 | 0,06 | 0,08 | 0,10 | 0,13 | 0,36 |

со структурой почвы и трансформацией органического вещества. Интенсивность микробиологических процессов в почве можно определять, используя несколько параметров, например по величине микробной биомассы, дыханию и ферментативной активности [2]. Одним из важных показателей ферментативной активности почв может случить дегидрогеназная активность микробиоты.

Дегидрогеназы – ферменты, участвующие в процессе дыхания, катализируют реакции отщепления водорода от субстрата. Дегидрогеназа считается индикатором общей микробной активности, поскольку установлена тесная корреляция между дегидрогеназной активностью в почве и различными метаболическими параметрами, такими как число микробных клеток, почвенное дыхание, концентрация АТФ, оборот углерода и азота, а также содержание органического вещества. Измерение величины дегидрогеназной активности почвенных микроорганизмов используется при экотоксикологической оценке влияния различных субстратов на объекты окружающей среды [2,3].

В данной работе исследовали динамику дегидрогеназной активности в процессе очистки нефтезагрязненной почвы с использованием двух типов биосорбентов (бактериально-дрожжевого и грибного). Носителем ассоциаций углеводород-окисляющих микроорганизмов служил гидрофобный сорбент «Сорбонафт», изготовленный по специально разработанной методике из природного растительного материала (торф) компанией «Пресс-торф» (г. Кирово-Чепецк Кировской области). Разрабатывались два вида сорбентов. В состав бактериально-дрожжевого сорбента входят два вида бактерий (*Arthrobacter* sp., *Rhodococcus erythropolis*) и три вида дрожжей (*Pichia guilliermondii*, *Candida lipolytica*, *Candida guilliermondii*), а в состав грибного сорбента входят три вида микромицетов: *Fusarium* sp., *Gliocladium deliquescens* и *Gliocladium* sp.

Эксперименты по испытанию эффективности биосорбентов для очистки нефтезагрязненной почвы проводили в подзоне средней тайги на экспериментальном участке Института биологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) в течение трех месяцев (июль-сентябрь). На опытные площадки (15 площадок размером 25 × 25 см) равномерно наносили по 50 мл нефти. В соответствии с вариантами опыта после пропитки почвы нефтью (слой 0–2 см) на поверхность площадок наносили по 50 г биосорбентов, после чего их тщательно перемешивали с загрязненной массой почвенного слоя. Контролем служила нефтезагрязненная почва без применения биосорбентов. Повторность опыта трехкратная. С каждой площадки в определенные периоды времени отбирали для анализа образцы почвы из загрязненного слоя.

Содержание нефти в пробах почвы определяли весовым методом, путем экстракции нефтепродуктов гексаном. Для количественного определения дегидрогеназной активности в качестве субстрата использовали бесцветные соли тетразолия, в частности 2,3,5-трифенилтетразолийхлорид (ТТХ), который, взаимодействуя с водородом, мобилизованным дегидрогеназой, превращается в 2,3,5-трифенилформазан (ТФФ), имеющий красную окраску. Количество ТФФ оценивали по интенсивности окраски колориметрическим способом. Кроме того, определяли также потенциальную дегидрогеназную активность ($A_{\text{Дпот}}$) с использованием субстратов дегидрирования (глюкоза) или актуальную ($A_{\text{Дакт}}$) – без внесения субстратов дегидрирования [4]. Количество формазана рассчитывали по калибровочной кривой и выражали в мкл H_2 /г субстрата в час с учетом того, что на образование 1 мг формазана необходимо 150,35 мкл водорода. Активность дегидрогеназы (АД) определяли в воздушно-сухих пробах почвы.

В таблице показана динамика актуальной активности дегидрогеназы в процессе биоремедиации нефтезагрязненной почвы с использованием биосорбентов.

Из представленных в таблице результатов следует, что в первые 14 суток активность почвенной микрофлоры в контрольной почве сильно подавлена и лишь примерно через месяц в ней обнаруживается дегидрогеназная активность, которая существенно возрастает к концу опыта. В почве вариантов с внесением бактериально-дрожжевого и грибного биосорбентов величина $A_{\text{Дакт}}$ свидетельствует о том, что почвенные микроорганизмы проявляют активность уже в первые недели, а к концу инкубирования актуальная дегидрогеназная активность превышала контрольный уровень в 1,4–1,5 раза.

В контрольной почве содержание нефти снизилось примерно вдвое через 1,5 мес., а к концу эксперимента оно составляло 7% от начального уровня. В присутствии биосорбентов разложение нефти

существенно ускорилось. Уже через 10 суток содержание остаточной нефти снизилось до 38–44% от исходно уровня, а к концу эксперимента почва в этих вариантах полностью очистилась от нефти.

Таким образом, наши исследования показали эффективность использования биосорбентов для очистки нефтезагрязненных почв, при этом уровень дегидрогеназной активности служит индикатором активности восстановления нефтезагрязненных почв.

Литература

1. Atlas R.M., R. Bartha R. Hydrocarbon biodegradation and oil spill bioremediation // Adv.Microb.Ecol. 1992. Vol. 12. P. 287-338
2. Masciandaro G., Ceccanti B., Ronchi V., Bauer C. Kinetic parameters of dehydrogenase in the assessment of the response of soil to vermicompost and inorganic fertilisers // Biol. Fertil. Soils. 2000. Vol. 32. P. 479-483.
3. Quilchano C., Maranon T. Dehydrogenase activity in Mediterranean forest soils // Bio. Fertil Soils. 2002. Vol. 35. P. 102-107.
4. Хазиев Ф.Х. Методы почвенной энзимологии. М.: Наука, 2005. 252 с.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ТОКСИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЕСТИЦИДОВ НА ПОЧВУ И КУЛЬТУРНЫЕ РАСТЕНИЯ¹

С.С. Халиков*, Н.Д. Чкаников*, Ю.Я. Спиридонов**, О.Ю. Селютина***, Н.Э. Поляков***

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва;
salavatkhalikov@mail.ru

**ВНИИ фитопатологии, Большие Вяземы Одинцовского р-на Московской области;
spiridonov@vniif.ru

***Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН, Новосибирск;
polyakov@kinetics.nsc.ru

Как известно, культурные растения и их урожай составляют основной источник питания для человечества. Поэтому во всем мире весьма актуальна тенденция увеличения урожайности сельскохозяйственных культур для соответствия их темпам демографического роста. Увеличение производительности этих культур достигается за счет разработки новых высокоурожайных сортов, использования удобрений и пестицидов, а также применения современной техники возделывания культур.

Одним из основных факторов, негативно воздействующих на урожайность культур, являются сорняки, из-за которых ежегодные потери в мире составляют приблизительно 10–15% от достижимого урожая [1]. Сорняки оказывают следующие негативные воздействия:

- препятствуют или изменяют потребление культурным растением питательных веществ, воды, света и полезного пространства;
- имея преимущества по распространенности и развитию по сравнению с культурными растениями, вызывают потерю питательных веществ для корней культурного растения, ингибируют и препятствуют его прорастанию, росту и развитию;
- создают благоприятную среду для роста и размножения многих видов вредителей, являясь местом их скопления и проживания;
- препятствуют нормальному процессу сбора урожая и загрязняют полученную продукцию [2].

Поэтому вполне обосновано широкомасштабное применение гербицидов в решении проблем обеспечения населения земли продуктами питания (мировое потребление гербицидов составляет 47,5% от 2 млн. т пестицидов, применяемых ежегодно) [1].

Однако есть и огромные проблемы из-за такого массового использования гербицидов. Прежде всего, это эрозия и засоление почв из-за обильного использования ирригационных систем, истощение водоносных горизонтов, потеря лесных угодий и загрязнение почв из-за чрезмерного использования гербицидов.

Для снижения потерь гербицидов при их применении известны несколько подходов, в том числе, разработка рецептур с контролируемым высвобождением действующего вещества. Этому направлению посвящено много работ и получено множество патентов [3].

Другим подходом для снижения токсического воздействия почвенных остатков гербицидов на культурные растения является использование антидотов [4,5], которые по характеру действия бывают следующими:

- взаимодействуют с токсичными гербицидами с образованием нетоксичных продуктов;
- конкурируют с токсичными веществами за биомишени;
- реактивируют активные центры ферментов, угнетенных токсичными веществами.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-29-05792.

В последние годы бурно развивается направление совместного использования гербицидов и антидотов в период вегетации [6]. Наряду с известными западными фирмами-производителями ХСЗР (Байер, Сингента и др.), это направление успешно развивается и отечественными компаниями (АО «Щелково-Агрохим», ЗАО «Август» и др.). Суть этого традиционного пути заключается в совместном использовании гербицида и антидота в период вегетации с целью снижения токсического действия гербицида на культурное растение.

Объекты и методы. Областью наших научных интересов является разработка комплексных протравителей с добавлением антидотов, которые защищают семя, проростки и само культурное растение от почвенных остатков гербицида. Это направление развивается по инициативе академика Ю.Я. Спиридонова, и за последние годы была показана перспективность этих исследований [7–9], в которых получены комплексные протравители с включением в их состав не только фунгицидов, инсектицидов, регуляторов роста растений, но и антидотов против широко используемых в сельском хозяйстве гербицидов. Эти исследования приобретают особую актуальность, т.к. систематическое применение гербицидов привело к загрязнению их остатками до 22% сельскохозяйственных угодий, что составляет более 17 млн. га. Ежегодный ущерб урожаю таких культур как сахарная свекла, подсолнечник, картофель, соя и рапс, отличающихся особенно высокой чувствительностью к остаткам некоторых действующих веществ сульфонилмочевин и имидазолинонов, достигает 20% и более [4]. Нами проведены исследования по изучению возможности использования т.н. антидотов вегетационного периода в составе протравителей, используемых для обработки посевного материала.

Объектами наших исследований являются известные антидоты (например, нафталевый ангидрид (НА) и фурилазол (ФА)). Многокомпонентные композиции протравителей были получены путем жидкофазного суспендирования тебуконазола (ТБК) и ТМТД с известными формообразующими компонентами и добавлением НА или ФА в шаровых валковых мельницах ударно-стирающего воздействия с регулируемой энергонапряженностью [8].

Результаты и обсуждение. Нашими исследованиями в области разработки рецептур комплексных протравителей с добавлением антидотов сделана попытка получения экологически безопасных препаратов (основа препаратов суспензионные концентраты, исключая использование горючих и токсичных органических растворителей), которые также защищают семя, проростки и само культурное растение от почвенных остатков гербицидов из класса сульфонилмочевин за счет включения в свой состав антидотов [7,8].

В основе исследований лежит разработка средств защиты растений на наноразмерном уровне [9], позволяющим разрабатывать общие принципы развития исследований, новых наноматериалов, методов, технических средств и нанотехнологий. Именно эти методы и технологии будут способствовать улучшению препаративных форм пестицидов, которые должны отвечать трем основным критериям – эффективность, экономичность и экологическая безопасность для окружающей среды.

Такой подход на основе методов нанофитосанитарии позволит получать препаративные формы для эффективного нанесения, удерживания, проникновения и перемещения пестицидов к местам действия в растениях и вредных организмах. Методы нанотехнологии, благодаря наночастицам, предлагают огромные потенциальные возможности в сельском хозяйстве [10], а именно, продукты, содержащие частицы активных ингредиентов, которые находятся на уровне наноразмерного определения от 1 нм до 100 нм, в 2000–50000 раз меньше частиц в обычных средствах защиты растений. Например, гербицид нанотехнологий будет содержать много триллионов частиц активного ингредиента на литр. Дополнительная площадь поверхности, создаваемая уменьшением размера частиц, повышает эффективность, ускоряет поглощение растения, повышает растворимость в распылительном баке и уменьшает или даже устраняет риск осаждения и разделения.

В продолжение работ по поиску экологически безопасных препаратов для защиты растений [11], нами на протяжении ряда лет проводились исследования по разработке комплексных протравителей с добавлением антидотов, которые бы защищали семя, проростки и само культурное растение не только от болезней, но и от почвенных остатков широко используемых в сельском хозяйстве сульфонилмочевин.

Для выявления антидотного действия этих препаратов, изучали биологическую активность композиций в почвах, содержащих остатки гербицида Зингер (метсульфурон-метил). Полученные суспензионные концентраты были использованы в качестве протравителя семян рапса, когда данную культуру высевали после озимой пшеницы, которую обрабатывали гербицидом Зингер. Как правило, через год после применения этого гербицида в черноземной почве присутствуют неразложившиеся остатки метсульфурон-метила, которые снижают урожай последующей культуры рапса примерно на 30%. Проведенные испытания показали, что обработка семян этими протравителями позволяет не только полностью устранить токсическое действие на яровой рапс остатков метсульфурон-метила в количестве 0.3 г/га в д.д., но и добиться стимуляции роста его надземной массы. Разработанные протравители обладали следующими полезными свойствами:

- оказывали комплексное действие, а именно, проявляли одновременно свойства фунгицида, регулятора роста растений и антидота против остатков гербицида в почве;
- значительно повышали всхожесть семян рапса, яровой пшеницы и кукурузы: энергия прорастания повышалась на 15, 28 и 30% соответственно. При этом биомасса ярового рапса увеличивалась на 11,7% [12].

Для понимания механизма действия разработанных протравителей, методом ядерного магнитного резонанса проведено сравнительное исследование проникновения следующих компонентов (НА, ТБК и регулятор роста Флороксан /РРФ/) протравителя в зерна ячменя и пшеницы из различных его препаративных форм (суспензии, эмульсии и пр.) [13]. В случае РРФ было изучено его проникновение в модельные липидные мембраны, а также исследовано влияние различных средств доставки (водорастворимые полимеры - поливинилпирролидон, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и полисахарид арабиногалактан) на этот процесс. Обнаружено, что РРФ эффективно встраивается внутрь липидных мембран и оказывает существенное влияние на подвижность липидов мембраны. Это в свою очередь может оказывать влияние на работу различных ферментных систем, рецепторов и встроенных в мембрану ионных каналов. Показано также, что средства доставки оказывают влияние как на молекулярную организацию самого липидного бислоя, так и на встраивание РРФ внутрь мембраны.

Метод ЯМР также показал свою эффективность при изучении проникновения действующих веществ из многокомпонентной композиции внутрь зерна. С помощью этого метода показано, что суспензионная форма протравителя способствует лучшему проникновению НА и ТБК внутрь зерна по сравнению с водными суспензиями чистых действующих веществ. Наиболее эффективно проникновение происходит на стадии прорастания зерен. Чистый ТБК практически не проникает внутрь зерна даже на стадии прорастания во влажной атмосфере, в то время как в составе нового протравителя эффективность проникновения ТБК повышается до 25–55% от общего количества. Повышение биодоступности НА и ТБК в составе многокомпонентного протравителя происходит благодаря использованию механохимической технологии, позволяющей получать нанодиспергированные препараты с полифункциональными свойствами.

Выводы. В результате испытаний предложенных нами протравителей установлено следующее:

- основные компоненты протравителей проникают более эффективно в зерна ячменя и пшеницы (данные метода ЯМР) из суспензионных форм;
- протравители обладают комплексным действием, а именно, проявляют свойства фунгицида, регулятора роста растений и антидота против остатков гербицида (метсульфурон-метила) в почве;
- использование данных протравителей значительно повышает всхожесть семян рапса, яровой пшеницы и кукурузы, а биомасса культурного растения (например, ярового рапса) увеличивается на 27% [12].

Литература

1. Gupta, P.K. Pesticide Exposure-Indian Scene. *Toxicology* 198:p.83-90. 2004.
2. Ware, G.W., and D.M. Whitacre. 2004. *The Pesticide Book*. 6th Ed. Meister Media Worldwide. Willoughby, Ohio (USA). 526 p.
3. Sopeña F., Maqueda C., Morillo E. Controlled release formulations of herbicides based on micro-encapsulation. *Cien. Inv. Agr.* 35(1):p.27-42. 2009.
4. Спиридонов Ю.Я., Хохлов П.С., Шестаков В.Г. Антидоты гербицидов // *Агрехимия*. 2009. № 4. С. 81-91.
5. Яблонская Е.К., Котляров В.В., Федулов Ю.П. Антидоты гербицидов сельскохозяйственных культур // *Научный журнал КубГАУ*. 2013. №94 (10). С.1-17.
6. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации, М., 2015, 735с.
7. Халиков С.С., Голубев А.С., Чкаников Н.Д., Коротов Н.А., Спиридонов Ю.Я. Инновационные протравители с антидотным действием // *Агрехимия*, 2017, №4, С.22-25.
8. Халиков С.С., Чкаников Н.Д., Спиридонов Ю.Я., Глинушкин А.П. Новый препарат для предпосевной обработки семян с комплексной защитой от болезней и остатков гербицидов в почве // *Агрехимия*. 2016. № 6. С. 39-45.
9. Захаренко В.А. Тенденции развития нанофитосанитарии в защите растений // *Защита и карантин растений*. 2009. № 5. С. 13-17.
10. Grillo R., Abhilash P. C., Fraceto L. F. Nanotechnology applied to bio-encapsulation of pesticides. *J. Nanosci. Nanotechnol*, 2016. Vol.16, P.1231–1234.
11. Халиков С.С., Душкин А.В., Давлетов Р.Д., Евсеенко В.И. Создание инновационных фунгицидных средств на основе тебуконазола с привлечением механохимических процессов // *Фундаментальные исследования*, 2013г. №10. часть 12. С. 2695-2700.
12. Патент РФ №2585858 (2015). Композиция для предпосевной обработки семян./ Халиков С.С., Чкаников Н.Д., Спиридонов Ю.Я., Глинушкин А.П. Опубл.10.06.2016, Бюлл.№16.
13. Селютина О.Ю., Халиков С.С., Поляков Н.Э. Сравнение проникновения компонентов протравителя методом ядерного магнитного резонанса // *Агрехимия*, 2017, №4, с. 90-93.

ОЦЕНКА СПОСОБНОСТИ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ К ФИТОРЕМЕДИАЦИИ ГОРОДСКИХ ПОЧВ

Р.Ф. Хасанова* **, И.Н. Семенова*, Ю.С. Рафикова*, Я.Т. Суюндуков* **

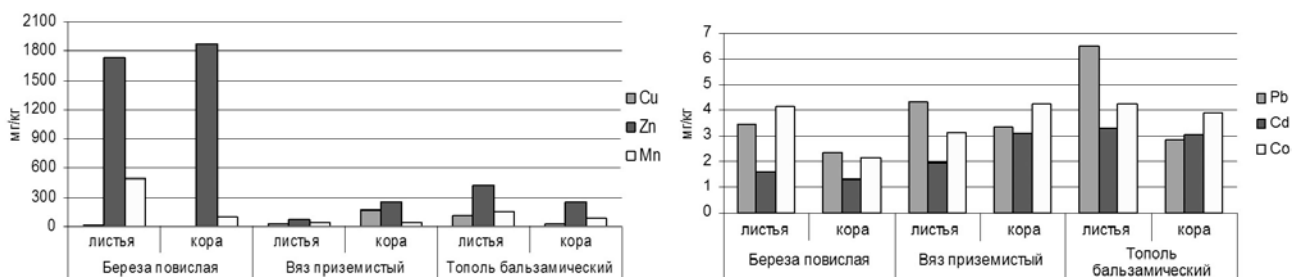
*Сибайский филиал Института стратегических исследований Республики Башкортостан», Сибай,

**Сибайский филиал Башкирского государственного университета, Сибай, Башкирия

В настоящее время особый интерес для исследователей представляет разработка способов регулирования потока токсикантов из почвы в растения и контроля над ним [4,5]. Древесные растения являются чувствительными индикаторами состояния окружающей среды урбозкосистем. Путем извлечения из внешней среды и накопления в своих органах различных химических соединений, в том числе экотоксикантов, они выполняют барьерную функцию на пути распространения тяжелых металлов (ТМ) на территории города [3]. В связи с этим для озеленения городских территорий необходимо ис-

Таблица 1. Содержание подвижных форм тяжелых металлов в почвах под кроной деревьев (мг/кг)

| Металлы | Cu | Mn | Zn | Co | Pb | Cd |
|-----------------------|-------|-------|------|------|------|------|
| Береза повислая | 129,8 | 59,8 | 41,3 | 3,71 | 3,21 | 0,03 |
| Вяз приземистый | 38,5 | 72,2 | 44,7 | 3,46 | 3,21 | 0,03 |
| Тополь бальзамический | 42,0 | 65,0 | 29,1 | 3,63 | 2,84 | 0,03 |
| ПДК _{почве} | 3,0 | 140,0 | 23,0 | 5,00 | 6,00 | 0,22 |



Содержание ТМ в листьях и коре древесных растений.

пользовать растения, способные аккумулировать ТМ в повышенных количествах, чтобы снизить уровень содержания данных токсикантов в почвах.

В данном исследовании были изучены особенности накопления ТМ в коре и листьях березы повислой (*Betula pendula* Roth.), тополя бальзамического (*Populus balsamifera* L.) и вяза приземистого (*Ulmus pumila* L.), произрастающих на территории г. Сибай - наиболее крупного населенного пункта Зауральского региона республики Башкортостан, расположенного в техногенной провинции с повышенным геохимическим фоном. Основным источником загрязнения почв города являются объекты горнорудной промышленности, транспорт и теплоэлектростанция. Многолетние исследования геохимического состояния почв промышленного назначения г. Сибай выявили высокие концентрации подвижных форм ряда металлов: Cu (>15 ПДК), Zn (3,5 ПДК); Mn (2,6 ПДК); Pb (1,2 ПДК), Cd (5,0 ПДК) и Co (1,5 ПДК) [2].

Объекты и методы. Изучали почвы под кронами деревьев, произрастающих в рекреационной и промышленной зоне г. Сибай, а также кору и листья деревьев. Образцы растительного сырья отбирали в августе 2017 г. с деревьев примерно 20-летнего возраста на высоте более 1,0 м от земли. Концентрацию химических элементов в растениях и в почве определяли методом атомной абсорбционной спектрометрии согласно общепринятым методикам.

Выявлено, что почвы под древесными растениями характеризуются высокими концентрациями подвижных форм Cu и Zn (табл. 1). Содержание подвижных форм Cu под березой превышало ПДК в 43 раза, под вязом и тополем – более чем в 13 раз, содержание Zn составляло более 2 ПДК. Концентрация других металлов в изученных почвах под деревьями не превышала ПДК.

Установлено, что концентрации ТМ в коре и листьях изученных древесных растений варьирует в широком диапазоне (рисунок). Высокое содержание меди отмечено в коре вяза (173,5 мг/кг) и листьях тополя (112,2 мг/кг) при ПДК, равной 15 мг/кг [1]. По содержанию цинка очень высокими показателями характеризовались кора и листья березы (более 1500 мг/кг) и тополя (в листьях >400 мг/кг, в коре 250 мг/кг) при ПДК, равной 150 мг/кг [1]. В коре вяза содержание цинка также превышало ПДК. Для всех изученных видов древесных растений концентрация марганца не превышала норму, составляющую 25,0–250,0 мг/кг [1], за исключением листьев березы. Наибольшее накопление свинца наблюдали в листьях тополя (6,5 мг/кг), вяза (4,4 мг/кг) и березы (3,5 мг/кг) при

Таблица 2. Коэффициент биологического накопления металлов древесными растениями

| Вид растения | Cu | | Mn | | Zn | | Co | | Pb | | Cd | |
|-----------------------|------|-------------|------|-------------|------|-------------|------|-------------|------|-------------|-------|--------------|
| | Л | К | Л | К | Л | К | Л | К | Л | К | Л | К |
| Береза повислая | 0,06 | 0,02 | 7,48 | 3,80 | 20,7 | 52,5 | 0,72 | 0,52 | 0,44 | 0,80 | 75,7 | 83,0 |
| Вяз приземистый | 0,25 | 0,41 | 0,64 | 0,74 | 2,08 | 8,20 | 0,45 | 1,18 | 0,79 | 0,63 | 83,7 | 120,7 |
| Тополь бальзамический | 4,39 | 0,39 | 2,29 | 0,61 | 7,73 | 5,7 | 0,87 | 1,19 | 2,35 | 0,61 | 183,3 | 89,0 |

Примечание. Л – КБН в листьях, К – КБН в коре.

ПДК, равной 0,5 мг/кг. Содержание свинца в коре деревьев также превышало ПДК. Концентрация кадмия в исследованных органах деревьев также превышала ПДК, равную 0,5мг/кг [1], при этом наибольшие значения (более 3,0 мг/кг) были зарегистрированы в коре вяза, а также в коре и листьях тополя. Содержание кобальта в коре и листьях деревьев также было выше ПДК, равной 1,0 мг/кг [1], максимальные значения зафиксированы в листьях березы, тополя и коре вяза

Расчет коэффициента биологического накопления (КБН) тяжелых металлов в разных древесных растениях позволил сравнить металлы по этому показателю (табл. 2)

В порядке возрастания степени накопления в коре и листьях ТМ располагаются в следующем порядке:

береза повислая: Cu < Pb < Co < Mn < Zn < Cd;

вяз приземистый: Cu < Mn < Co < Pb < Zn < Cd;

тополь бальзамический: Mn < Pb < Co < Cu < Zn < Cd.

Таким образом, изученные древесные растения являются накопителями Cd (КБН >80), при этом береза и тополь накапливают этот элемент преимущественно в листьях, вяз – в коре. Zn хорошо аккумулируется в коре и, в меньшей степени, в листьях березы. Также листья и кора вяза и тополя являются «накопителями» Zn. Листья тополя являются слабыми накопителями Mn, Pb и Cu. Исследованиями выявлено, что древесные растения, заселяющие территории г. Сибай, подвержены сильному техногенному влиянию. Береза повислая и тополь бальзамический накапливают ТМ в листьях, вяз приземистый - преимущественно в коре. Изученные древесные растения успешно выполняют свои санитарно-защитные функции и их можно рекомендовать в качестве аккумуляторов ТМ при озеленении городских территорий.

Литература

1. Прохорова Н.В., Матвеев Н.М., Павловский В.А. Аккумуляция тяжелых металлов дикорастущими и культурными растениями в лесостепном и степном Поволжье. Самара: Самарский университет, 1998. 131с.
2. Суюндуков Я.Т., Семенова И.Н., Зулкарнаев А.Б., Хабиров И.К. Антропогенная трансформация почв города Сибай в зоне влияния предприятий горнорудной промышленности. – Уфа: АН РБ, Гилем 2014. 124с.
3. Хасанова Р.Ф., Семенова И.Н., Суюндуков Я.Т., Рафикова Ю.С. Аккумуляция тяжелых металлов в листьях и коре древесных растений в условиях полиметаллического загрязнения // Естественные и технические науки. 2017. № 12 (114). С. 90-93.
4. He Sh., He Z., Yang X., Stoffella P.J., Baligar V.C. Soil Biogeochemistry, Plant Physiology, and Phytoremediation of Cadmium-Contaminated //Soils Advances in Agronomy, 2015, V.134, P.135-225.
5. Kroukamp E.M., Wondimu T., Forbes P.B.C. Metal and metalloid speciation in plants: Overview, instrumentation, approaches and commonly assessed elements // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2016, V.77. P. 87-99.

ПОТЕНЦИАЛ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РИЗОБАКТЕРИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТЕНИЙ К ТОКСИЧЕСКОМУ ДЕЙСТВИЮ КАДМИЯ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОЧВЫ ТЯЖЕЛЫМ МЕТАЛЛОМ

В.П. Шабает, Е.А. Бочарникова, В.Е. Остроумов

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушино;
VPSH@rambler.ru

Токсическое действие тяжелых металлов на растения определяется не только уровнем загрязнения почвы, но и особенностями их биопоглощения. В докладе представлены результаты исследования влияния ризосферного рост-стимулирующего бактериального штамма *P. fluorescens* 21 на рост растений ячменя и поглощение ими кадмия. Рассмотрены растительные и почвенные механизмы устойчивости ячменя к токсическому действию кадмия при выращивании в загрязненной почве.

Вегетационные опыты проводили на серой лесной почве, искусственно загрязненной кадмием в воднорастворимой форме, в вариантах с природным микробным ценозом и с инокуляцией *P. fluorescens* 21. Контролем служил вариант без загрязнения почвы кадмием и без инокуляции бактериальной культурой. После выращивания растений определяли распределение Cd по фракциям методом последовательных селективных экстракций.

Таблица 1. Масса растений ячменя и содержание Cd в растениях в фазе колошения. Опыт 1

| Вариант | Масса растений (сухое вещество), г/сосуд | | Содержание Cd в растениях, мг/кг сухой массы | |
|-------------------------------|--|-------------|--|-------|
| | вегетативная масса | корни | вегетативная масса | корни |
| Чистый контроль | 2,16 ± 0,05 | 0,52 ± 0,06 | следы | следы |
| Cd без инокуляции | 2,21 ± 0,03 | 0,54 ± 0,05 | 7 | 81 |
| Cd + <i>P. fluorescens</i> 21 | 2,14 ± 0,04 | 0,62 ± 0,07 | 3 | 71 |

Примечание. В табл. 1 и 2 показаны средние значения из четырех повторностей опыта ± стандартные отклонения от средних значений.

Таблица 2. Масса растений ячменя и содержание Cd в растениях в фазе полной спелости. Опыт 2

| Вариант | Масса растений (сухое вещество), г/сосуд | | | | Содержание Cd в растениях, мг/кг сухой массы | | |
|-------------------------------|--|--------|-------|-------|--|--------|-------|
| | зерно | солома | корни | сумма | зерно | солома | корни |
| Чистый контроль | 33,60 | 33,40 | 3,74 | 70,74 | н.о.* | н.о. | следы |
| Cd без инокуляции | 25,91 | 29,89 | 3,67 | 59,47 | 2 | 18 | 143 |
| Cd + <i>P. fluorescens</i> 21 | 32,36 | 37,28 | 4,40 | 74,04 | 2 | 17 | 88 |
| <i>HCP</i> ₀₅ | 2,98 | 2,53 | 0,61 | 10,01 | 1,0 | 3,0 | 11,1 |

Примечание. * н.о. – не обнаружено.

Таблица 3. Фракционный состав соединений Cd в почве в фазе колошения ячменя. Опыт 1

| Вариант | Фракции Cd (моль/кг/%) | | | | |
|-------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|
| | обменная | специфически сорбирующая | связанная с органическим веществом | связанная с железистыми минералами | связанная с глинистыми минералами (остаточная) |
| Cd без инокуляции | следы | <u>0,001</u> 1,1 | <u>0,014</u> 15,7 | <u>0,025</u> 28,1 | <u>0,049</u> 55,1 |
| Cd + <i>P. fluorescens</i> 21 | следы | <u>0,001</u> 1,1 | <u>0,017</u> 19,1 | <u>0,020</u> 22,5 | <u>0,051</u> 57,1 |

Примечание. В числителе – содержание Cd в почве в ммоль/кг почвы, в знаменателе – % от количества внесенного металла. Ошибки средних значений содержания Cd не превышали 15%.

Полученные данные показывают, что применение культуры *P. fluorescens* 21 улучшало рост растений ячменя и увеличивало их массу, несмотря на загрязнение почвы кадмием. В опытах с природным микробоценозом загрязнение почвы приводило к поступлению кадмия в ткани растений и к токсикозу, который проявлялся в уменьшении биомассы растений, включая урожай зерна. Инокуляция *P. fluorescens* 21 существенно снижала поступление Cd в корневую систему и практически полностью устраняла его токсическое действие на растения (табл. 1, 2).

Устойчивость растений к токсическому действию Cd при внесении бактерий обусловлена повышенным ростом корней с одновременным уменьшением концентрации и аккумуляции металла в корневой системе растений при загрязнении почвы металлом.

В фазе колошения растений зафиксировано увеличение содержания Cd в почве во фракции, связанной с органическим веществом почвы (фракция, извлекаемая пирофосфатом калия, табл. 3).

Предполагается, что увеличение содержания Cd в почвенной органической фракции при применении бактерий обусловлено секвестированием металла органическими экзометаболитами – сидерофорами, которые продуцируются флуоресцирующими видами бактерий рода *Pseudomonas*. Комплексы сидерофоров с Fe и микроэлементами растворимы, тогда как с токсичными металлами, такими как Cd, сидерофоры образуют нерастворимые преципитаты и, вероятно, вследствие этого уменьшается подвижность и токсичность тяжелого металла в почве и снижается его поступление в корни.

Таким образом, устойчивость растений к токсическому действию Cd при внесении рост-стимулирующих ризосферных бактерий обусловлена снижением подвижности металла в почве вследствие его закрепления в органической фракции. Действие бактериальной культуры на растения усиливает рост корней, снижает поступление в них кадмия и стимулирует барьерную функцию корневой системы.

Раздел V
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

**ОЦЕНКА БУФЕРНОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЧВЫ В ОТНОШЕНИИ ЦИНКА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕСТ-РАСТЕНИЙ**

В.С. Анисимов, Л.Н. Анисимова, Л.М. Фригидова, Д.В. Дикарев,

Р.А. Фригидов, Ю.Н. Корнеев, А.И. Санжаров, С.П. Арышева

Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии,

Обнинск Калужской области; vsanisimov@list.ru

В серии вегетационных опытов с тест-культурой - ячменем исследовались подвижность и миграционная способность Zn. Установлено, что в нативной дерново-подзолистой супесчаной почве доля «подвижного» (доступного растениям) Zn, извлекаемого ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8 (ААБ), составляла 0,44. С ростом дозы вносимого в почвы металла, доля его «подвижных форм» от общего содержания металла увеличивалась до 0,81.

Для оценки изменения параметров накопления Zn растениями в зависимости от концентрации металла в почве и почвенных растворах применяли методы почвенной и водной культур. Для исследованной почвы идентифицированы различные типы ответных реакций растений ячменя на изменение концентрации в ней Zn. Установлены диапазоны соответствующих концентраций в почве и надземной биомассе ячменя. Определены параметры накопления Zn тест-растениями в зависимости от содержания металла в дерново-подзолистой почве (рис. 1), а также в почвенном растворе (рис. 2). Для Zn установлено, что коэффициенты накопления его в листьях ячменя ($KH_{Zn(«подв»)}$) в области индикативного типа ответной реакции растений на изменение содержания металла в почвах равен 5,45 (рис. 1).

Эксперименты с водной культурой ячменя проводили на питательном (почвенном) растворе, извлеченном из дерново-подзолистой супесчаной почвы, в который дополнительно вносили Zn^{2+} до рабочих концентраций, возрастающих в ряду: $0,07 \div 430$ мкМ. В диапазоне нетоксичных концентраций Zn в питательном (почвенном) растворе ($5 \div 115$ мкМ), наблюдался индикативный тип ответной реакции растений: функция отклика $[Zn]_{раст} = f([Zn]_{почв.раствор})$ была представлена прямо пропорциональной зависимостью $[Zn]_{раст} = a[Zn]_{почв.раствор}$ (рис. 2).

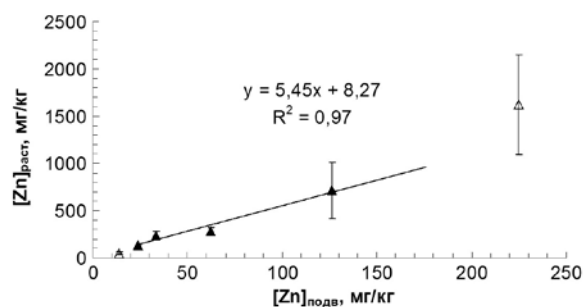


Рис. 1. Линейная аппроксимация зависимости между содержанием «подвижной (доступной растениям)» формы Zn в дерново-подзолистой почве и концентрацией его в сухой биомассе листьев ячменя (темным цветом обозначены символы, относящиеся к диапазону концентраций металла, где наблюдается индикативный тип ответной реакции растений). Возраст растений – 21 сут.

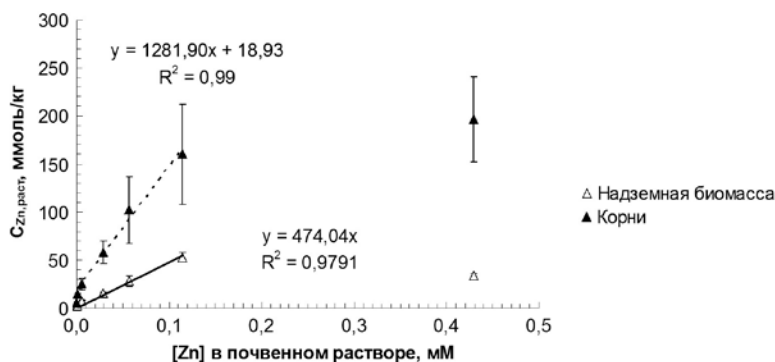


Рис. 2. Зависимость между концентрацией Zn в почвенном растворе и содержанием его в разных частях 21-дневных растений ячменя (в пересчете на сухую биомассу).

Соответственно, поскольку концентрации катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в почвенном растворе с увеличением концентрации Zn^{2+} не изменялись, то и соотношение $[\text{Ca}+\text{Mg}]_{\text{раст}}/[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]_{\text{почв.раствор}}$ оставалось постоянным и, как было установлено в эксперименте с водной культурой ячменя, равным $266 \pm 91 \text{ дм}^3/\text{кг}$. Постоянные параметры функций отклика a и b – представляют собой коэффициенты концентрирования Zn и $(\text{Ca}+\text{Mg})$ в надземной биомассе растения относительно питательного (почвенного) раствора, $\text{дм}^3/\text{кг}$: $a = KK_{\text{Zn}} = [\text{Zn}]_{\text{раст}}/[\text{Zn}]_{\text{почв.раствор}}$, $b = KK_{\text{Ca+Mg}} = [\text{Ca}+\text{Mg}]_{\text{раст}}/[\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}]_{\text{почв.раствор}}$ (концентрации Zn , $(\text{Ca}+\text{Mg})$ в растениях приводятся в расчете на сухую массу последних).

Используя тот факт, что в интересующем нас диапазоне нетоксичных концентраций Zn в почве функция отклика $[\text{Zn}]_{\text{раст}} = f([\text{Zn}]_{\text{«подв»}})$ также представлена прямо пропорциональной зависимостью (рис. 1), а, значит, параметр $KH_{\text{Zn(«подв»)}} = [\text{Zn}]_{\text{раст}}/[\text{Zn}]_{\text{«подв»}} = \text{const}$ ($KH_{\text{Ca+Mg(«подв»)}} = \text{const}$ по причине неизменности концентрации $(\text{Ca} + \text{Mg})_{\text{«подв»}}$ в почвах ($23,7 \pm 4,4 \text{ ммоль/кг}$), в которые вносились возрастающие дозы Zn , т.е., $[\text{Ca} + \text{Mg}]_{\text{«подв»}} = \text{const}$). С помощью параметров функций отклика, представленных в виде линейных зависимостей на рис. 1 и 2, можно оценить буферную способность исследуемой почвы в отношении Zn ($\text{БСП}(\text{P})_{\text{Zn}}$), используя в качестве приближенной оценки количества неспецифически-сорбированных катионов в почве содержание их «подвижных (доступных растениям)» форм, извлекаемых ААБ. Для этого в уравнение зависимости потенциальной буферной способности почвы в отношении Zn от соотношения коэффициентов распределения Zn и $(\text{Ca}+\text{Mg})$ между твердой фазой почвы и равновесным почвенным раствором:

$$\text{ПБС}_{\text{Zn}} = [\text{Ca} + \text{Mg}]_{\text{подв}} \times \frac{K_{d,\text{подв}}^{\text{Zn}}}{K_{d,\text{подв}}^{\text{Ca+Mg}}}, \quad (1)$$

были подставлены значения $K_{d,\text{подв}}^{\text{Zn}} = KK_{\text{Zn}}/KH_{\text{Zn(подв)}}$ и $K_{d,\text{подв}}^{\text{Ca+Mg}} = KK_{\text{Ca+Mg}}/KH_{\text{Ca+Mg(подв)}}$:

$$\text{БСП}(\text{P})_{\text{Zn}} = [\text{Ca} + \text{Mg}]_{\text{подв}} \times \frac{a \times KH_{\text{Ca+Mg(подв)}}}{KH_{\text{Zn(подв)}} \times b}, \quad (2)$$

В результате, было получено выражение, позволяющее определить буферную способность почв в отношении Zn ($\text{БСП}(\text{P})_{\text{Zn}}$) с использованием в качестве тест-растений ячменя (тестируемая часть растений – листья) в области нетоксичных концентраций цинка. Для исследуемой дерново-подзолистой супесчаной почвы значение $\text{БСП}(\text{P})_{\text{Zn}}$ оказалось равным 172 ммоль/кг . Параллельно определили ПБС_{Zn} исследуемой почвы лабораторным методом ионообменного равновесия в статических условиях. Значение ПБС_{Zn} составило 150 ммоль/кг . Таким образом, величины буферной способности почвы в отношении тяжелого металла (Zn), определенные двумя методами, оказались величинами одного порядка, а относительная ошибка равнялась 13.5% .

В данном методе определения $\text{БСП}(\text{P})$ почвы в отношении ТМ, в целом, не имеет особого значения ни вид тест-культуры, ни ее возраст, хотя, безусловно, более достоверные результаты могут быть получены с культурами, сильно аккумулирующими ТМ в надземных органах. Кроме того, рассчитанное значение $\text{БСП}(\text{P})_{\text{ТМ}}$ не изменится, если использовать корни тест-растения, то есть для уравнения (2) справедливы равенства:

$$\frac{KK_{\text{ТМ,корни}}/KH_{\text{ТМ(подв),корни}}}{KK_{\text{Ca+Mg,корни}}/KH_{\text{Ca+Mg(подв),корни}}} = \frac{KK_{\text{ТМ,надзем.часть}}/KH_{\text{ТМ(подв),надзем.часть}}}{KK_{\text{Ca+Mg,надзем.часть}}/KH_{\text{Ca+Mg(подв),надзем.часть}}}$$

Рассматриваемый методический подход открывает возможности по использованию данных, полученных в ходе агроэкологического мониторинга загрязненных ТМ сельскохозяйственных угодий (содержания подвижных форм ТМ, обменных форм макроэлементов (Ca и Mg) в почвах, концентрации ТМ и $(\text{Ca} + \text{Mg})$ в растениях) для расчета величин $\text{БСП}(\text{P})_{\text{ТМ}}$ исследуемых почв. Однако для этого необходимо иметь в наличии базу данных по коэффициентам концентрирования исследуемых ТМ и макроэлементов Ca и Mg для различных сельскохозяйственных культур, которые предполагается использовать в качестве тест-растений. Желательно, чтобы состав питательных растворов был максимально приближен к реальным почвенным растворам хотя бы на уровне типов почв.

ОЦЕНКА ФРАКЦИОННО-ГРУППОВОГО СОСТАВА ЦИНКА В ПОЧВЕ ПРИ МОДЕЛИРУЕМОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМБИНИРОВАННОЙ СХЕМЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ¹

М.В. Бурачевская, Т.М. Минкина, Т.В. Бауэр, С.С. Манджиева, В.С. Цицуашвили, А.В. Барахов
Южный федеральный университет, Академия биологии и биотехнологии им. Д.И. Ивановского,
Ростов-на-Дону; marina.0911@mail.ru

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-4015.2018.5, РФФИ № 17-35-50106 мол_нр, 18-55-05023 Арм_а.

Введение. Для выявления механизмов трансформации соединений тяжелых металлов (ТМ) в почвах изучены группы и фракции соединений тяжелых металлов, являющиеся индикаторными в условиях техногенной нагрузки, с использованием комбинированной схемы фракционирования (Минкина и др., 2008). Группа – это совокупность соединений металлов, сходных по прочности взаимодействия с почвенными компонентами, и потому обладающих близкой миграционной способностью и биологической доступностью. Отмечается, что внутри каждой из перечисленных групп металлов существует неоднородность по степени прочности связи и, вследствие этого, фракционирование металлов возможно и по этому показателю. Фракцией предложено называть часть группы, отличающуюся от других частей той же группы формой связи с тем или иным компонентом почвы (Минкина и др., 2008).

Объекты и методы. Для закладки модельного опыта был использован верхний слой целинного участка (0–20 см), представленного черноземом обыкновенным мощным карбонатным среднегумусным тяжелосуглинистым на лессовидных суглинках (по современной классификации постлитогенный аккумулятивно-гумусовый чернозем миграционно-сегрегационный насыщенный карбонатсодержащий безгипсовый мощный карбонатный сильногумусированный тяжелосуглинистый с глубоко развитым профилем на лессовидных суглинках) учебно-опытного хозяйства «Донское» ДонГАУ (Октябрьский район Ростовской области) (табл. 1). Исследования проводились в почве модельного опыта с искусственным загрязнением ацетатом Zn в дозе 300 и 2000 мг/кг.

Комбинированная схема фракционирования тяжелых металлов основана на сочетании результатов последовательного – метод Тессье (Tessier et al., 1979) и параллельного экстрагирования (Минкина и др., 2008; 2013) и позволяет условно разделить соединения тяжелых металлов на непрочно и прочно связанные с почвенными компонентами (табл. 2).

Таблица 1. Физические и химические свойства чернозема обыкновенного карбонатного в слое 0–20 см

| Физ. глина, % | Ил, % | Гумус, % | pH | CaCO ₃ , % | NH ₄ ⁺ , мг/100г | P ₂ O ₅ , мг/100г | K ₂ O, мг/100г | Ca ²⁺ + Mg ²⁺ , ммоль(+)/100 г | ЕКО, ммоль(+)/100 г |
|---------------|-------|----------|-----|-----------------------|--|---|---------------------------|--|---------------------|
| 47,1 | 26,8 | 6,3 | 7,5 | 0,30 | 2,5 | 1,61 | 22,8 | 35,0 | 37,1 |

Таблица 2. Комбинированная схема фракционирования соединений металлов в почве (Минкина и др., 2008)

| Показатель | Способ нахождения | |
|---|--|--|
| | Экспериментальный | Расчетный (по разности содержаний ТМ в вытяжках) |
| 1. Содержание металла в обменной форме | | |
| – общее | 1н. NH ₄ Ac, pH 4,8 | – |
| – легко обменные | 1M MgCl ₂ | – |
| – трудно обменные | | Разность 1 н. NH ₄ Ac – 1M MgCl ₂ |
| 2. Содержание металла, связанного с карбонатами и в виде отдельных фаз | | |
| – общее | Нет метода | – |
| – непрочно связанные (специфически сорбированные) | 1M NaCH ₃ COO, pH 5 | – |
| – прочно связанные (соосажденные, окклюдируемые, хемосорбированные, осадки малорастворимых соединений ТМ) | Нет метода | – |
| 3. Содержание металла, связанного с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn: | | |
| – общее | 0,04 M NH ₂ OH·HCl | |
| – непрочно связанные (специфически сорбированные) | – | Разность (1 н. HCl – 1 н. NH ₄ Ac) – 1 M NaCH ₃ COO |
| – прочно связанные (окклюдируемые) | – | Разность 0,04 M NH ₂ OH·HCl – (1 н. HCl – 1 н. NH ₄ Ac – 1 M NaCH ₃ COO) |
| 4. Содержание металла, связанного с органическим веществом: | | |
| – общее | 30% H ₂ O ₂ | |
| – непрочно связанные (комплексные) | – | Разность 1% ЭДТА в 1 н. NH ₄ Ac – 1 н. NH ₄ Ac |
| – прочно связанные (хелаты) | – | Разность 30% H ₂ O ₂ – 1% ЭДТА |
| 5. Содержание металла, прочно связанного с силикатами | Вытяжка HF+HClO ₄ из остаточной фракции почвы | Разность между общим содержанием элемента в почве и суммарным содержанием всех фракций, (кроме остаточной) |

Таблица 3. Распределение Zn по формам и группам соединений в черноземе обыкновенном модельного опыта

| Доза внесения металла | Непрочно связанные соединения (НС) | | | | Прочно связанные соединения (ПС) с | | | Сумма фракций |
|-----------------------|------------------------------------|-------------|----------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------|------------|---------------|
| | обменные | комплексные | Специфически сорбированные | | органическим веществом | (гидр)оксидами Fe и Mn | силикатами | |
| | | | на карбонатах | на (гидр)оксидах Fe и Mn | | | | |
| мг/кг | | | | | | | | |
| Без внесения | 0,6 ± 0,1 | 0,4 ± 0,1 | 2,5 ± 0,2 | 7,4 ± 0,7 | 7,5 ± 1,5 | 16,2 ± 1,8 | 52,1 ± 5,8 | 89 ± 10 |
| 300 мг/кг | 12,8 ± 0,4 | 21,8 ± 2,9 | 20,3 ± 0,9 | 89,2 ± 8,2 | 11,3 ± 0,8 | 63,1 ± 5,5 | 174 ± 11 | 393 ± 20 |
| 2000 мг/кг | 60,1 ± 3,5 | 305 ± 22 | 120 ± 7 | 630 ± 34 | 27,1 ± 2,6 | 58,3 ± 8,1 | 812 ± 41 | 2013 ± 55 |
| % от суммы фракций | | | | | | | | |
| Без внесения | 1 | 0,5 | 3 | 9 | 9 | 19 | 60 | - |
| 300 мг/кг | 3 | 6 | 5 | 23 | 3 | 16 | 44 | - |
| 2000 мг/кг | 3 | 15 | 6 | 31 | 1 | 3 | 40 | - |
| % в группе | | | | | | | | |
| Без внесения | 6 | 4 | 23 | 68 | 10 | 21 | 69 | - |
| 300 мг/кг | 9 | 15 | 14 | 62 | 5 | 25 | 70 | - |
| 2000 мг/кг | 5 | 27 | 11 | 56 | 3 | 6 | 90 | - |

Обсуждение результатов. *Группа непрочно связанных соединений.* На незагрязненных почвах наибольшая доля непрочно связанных соединений Zn связана с (гидр)оксидами Fe и Mn (табл. 3). Доля специфически сорбированных с (гидр)оксидами Fe и Mn соединений Zn в группе непрочно связанных соединений самая высокая и составляет 56–68% (табл. 3).

При искусственном загрязнении почвы доля всех фракций, входящих в группу непрочно связанных ТМ, повышается, особенно заметен рост в содержании Zn, связанного с (гидр)оксидами Fe и Mn (с 9 до 31% от суммы фракций) и комплексных форм Zn (от 0,5 до 15%) (табл. 3). Это приводит к увеличению относительного содержания Zn, связанного с (гидр)оксидами Fe и Mn в групповом составе (до 56%) и комплексных форм (до 27%).

Группа прочно связанных соединений. Большую роль в прочном закреплении внесенного металла играют слоистые силикаты. Их доля составляет от 40 до 60% от суммы фракций, что соответствует 69–90% от группы прочно связанных соединений (табл. 3). Также отмечается значительное накопление Zn во фракции прочно связанных с несиликатными соединениями Fe и Mn. Абсолютное количество Zn, связанного с данными соединениями, возросло в четыре раза (табл. 3) на всех вариантах опыта. Установлено, что сорбция Zn гидроксидами Fe в полтора раза больше и в два раза прочнее, чем гуминовыми кислотами (Brummer et al, 1983). Именно окристаллизованные частицы оксидов и гидроксидов Fe и Mn принимают основное участие в прочном закреплении металлов в почвах различного генезиса (Пинский, 1997).

Доля прочно закрепленного Zn, связанного с органическим веществом составляет 6–21% в почве модельного эксперимента. С ростом загрязнения доля Zn в этой фракции сокращается (с 9 до 1%) (табл. 3). Полученные данные показывают, что влияние прочно связанных комплексов с органическим веществом на закрепление в почве Zn несущественно и с увеличением степени загрязнения ослабевает.

Таким образом, выявлено решающее влияние на экологическое состояние загрязненных металлом почв двух важнейших групп соединений Zn в почвах: непрочно и прочно связанных с почвенными компонентами. На основе комбинированной схемы фракционирования выявлено, что в незагрязненных почвах преобладание прочно связанных соединений (87% от суммы фракций) обеспечивается удержанием Zn первичными и вторичными минералами (69% в группе прочно связанных соединений). Подвижность металлов в почвах невысока (до 13%) и представлена в основном специфически сорбированными формами, удерживаемые на (гидр)оксидах Fe и Mn (от 56 до 68% в группе непрочно связанных соединений). При загрязнении чернозема обыкновенного не только повышается содержание всех соединений Zn, но и происходят изменения в их соотношении в сторону увеличения доли непрочно связанных соединений (37–55%).

Содержание и состав группы непрочно связанных соединений ТМ является показателем уровня техногенного загрязнения почвы. Группа прочно связанных соединений определяет способность почв удерживать ТМ.

Литература

1. Минкина Т.М. Комбинированный прием фракционирования соединений металлов в почвах / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, О.Г. Назаренко и др. // Почвоведение. - 2008. - №11. - С. 1324-1333.
2. Минкина Т.М. Фракционно-групповой состав Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов (район Новочеркасской ГРЭС) / Т.М. Минкина, Г.В. Мотузова, С.С. Манджиева и др. // Почвоведение. - 2013. - № 4. С. - 414-425.
3. Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах / Д.Л. Пинский. - Пушкино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1997. - 166 с.
4. Brummer G. Adsorption – desorption and/or precipitation – dissolution processes of zinc in soils / G. Brummer, K.G. Tiller, U. Herms et al. // Geoderma. - 1983. - №4. - P. 337-354.
5. Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals / A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson // Analytical chemistry. - 1979. - V. 51. - N. 7. - P. 844-850.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ
ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОЧВ ОТ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ**

Е.В. Бурова, Н.В. Прохорова, И.А. Потапова

*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, Самара;
e-mail: derev12@mail.ru*

Важность настоящего исследования заключается в том, что на сегодняшний день нефть и нефтепродукты относятся к основным загрязнителям окружающей среды, включая почвенный покров. Это определяется спецификой нефтедобычи и нефтепереработки, заключающейся в том, что даже при полностью исправном оборудовании нельзя исключить возможность возникновения аварийных ситуаций или постоянного улетаживания нефтепродуктов.

Одним из перспективных направлений рекультивации загрязненных земель является использование гуминовых веществ или сорбентов на их основе. Эти вещества обладают физиологической активностью по отношению к растениям и некоторым штаммам микроорганизмов, что вызывает стимулирование аборигенной микрофлоры почв. Наличие гидрофобного каркаса в гуминовых веществах определяет их способность связывать нефтяные углеводороды. Этот процесс изменяет формы существования углеводородов в окружающей среде и снижает их токсичность.

Новизна работы заключается в том, что была создана новая схема проведения восстановительных работ и доказана целесообразность использования гуминовых препаратов и сопутствующих агротехнических приемов на основе их применения. В основу технологической схемы положена дифференциация по типу почвенного субстрата и уровню нефтяного загрязнения перед началом природовосстановительных работ.

Проведенные исследования вносят определенный вклад в общую и прикладную экологию и являются экологической основой для дальнейшего изучения биodeградации нефтезагрязненных земель. Полученные результаты могут быть использованы в качестве основы прогнозирования объема инвестиций в эколого-восстановительные мероприятия по ликвидации экологических последствий масштабных разливов нефти с получением наивысших показателей экономической эффективности, обеспечивающей минимальный объем природоохранных затрат.

Исследования проводились в полевых и лабораторных условиях. Для полевых исследований использовалась территория на 165 км нефтепровода «Куйбышев – Лисичанск» на аварийном участке (01.01.2007 г.). На этой территории было выбрано 3 пробные площадки: пробная площадь 1 – контроль, пробные площади 2 и 3 – нефтяное загрязнение. На каждой пробной площадке были отобраны почвенные образцы для лабораторных исследований и размещены в лотки размерами 10*15см: один лоток контрольный и два – с добавлением гуминового концентрата.

В лаборатории по схеме эксперимента в отобранные почвы были внесены разные дозы гуминового препарата. Гуминовый препарат использовался как сорбент (в виде порошка гуминовых кислот) и как удобрение (раствор солей гуминовых кислот). Доза внесения сухого гуминового препарата в качестве сорбента составляла 0.3 % по сухому веществу от массы нефтезагрязненной почвы (3 кг на тонну грунта), удобрения – 1 % по сухому веществу от массы нефтезагрязненной почвы (10 кг на 1 тонну почвы). Результаты определения влияния гуминовых препаратов при различных дозах внесения гуминового компонента на биodeградацию нефти представлены в таблице.

На начальной стадии эксперимента содержание углеводородов нефти в почве составляло 1.2 % во второй и третьей недели, тогда как в первой модели – 0.2 %. Внесение гуминового концентрата в почву на второй неделе опыта приводит к возрастанию степени разложения углеводородов нефти до 0.8 %, периодическое внесение гуминового концентрата приводит к более существенному возрастанию степени разложения нефти: к моменту окончания эксперимента содержание нефтепродуктов в почве составляло 0.2 %.

Динамика изменения содержания углеводов в нефтезагрязненной почве при воздействии гуминового концентрата (ГК)

| Содержание углеводов в почве, % | | | |
|---------------------------------|----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Время действия ГК | Незагрязненная почва | Загрязненная почва до обработки ГК | Загрязненная почва после обработки ГК |
| Начало эксперимента | 0,2 | 1,2 | 1,2 |
| две недели после внесения ГК | 0,2 | 1,2 | 0,8 |
| четыре недели после внесения ГК | 0,2 | 1,2 | 0,4 |
| восемь недель после внесения ГК | 0,2 | 1,2 | 0,2 |

Внесение гуминового компонента способствовало интенсификации биodeградации нефти в первые две недели эксперимента. Однако увеличение продолжительности эксперимента до 8 недель сопровождалось снижением влияния гуминового препарата на степень биоразложения, поэтому более выгодно вносить его в первые недели после разлива нефти.

Отмеченный характер интенсификации процесса биodeградации нефти в присутствии гуминового компонента в первые две недели эксперимента, по-видимому, обусловлен стимулирующим влиянием их по отношению к микроорганизмам. Внесенный гуминовый препарат выступает адаптогеном по отношению к микроорганизмам, повышая их резистентность к стрессовым нагрузкам, что позволяет им лучше адаптироваться к условиям химического стресса.

Полученные результаты показывают, что внесение раствора гуминовых кислот способствует более эффективной биорекультивации нефтезагрязнения. Это позволяет рекомендовать гуминовые вещества для интенсификации процесса разложения нефти микроорганизмами.

Обработка загрязненных нефтепродуктами почв гуминовым концентратом обеспечивает эффективную сорбцию углеводов и активизацию микробиологических процессов, в результате чего происходит ускоренная деструкция нефтепродуктов и очистка почвы, улучшаются основные агрохимические свойства и повышается плодородие почв. Достоверное снижение фитотоксичности почв подтверждено биотестированием.

В эксперименте использованы гуминовые препараты, выделенные нами из Иркутских бурых углей. Наиболее полное выделение гуминовых кислот происходит при экстракции 2%-м раствором щелочи, при температуре 80°C, оптимальное время реакции – четыре часа, более высокая концентрации щелочи не сказывается на полноте извлечения гуминовых кислот. Использование при осаждении гуминовых кислот различных минеральных кислот (HCl или H₂SO₄) не оказывает влияния на состав и структуру гуминового препарата. Показано, что Иркутский бурый уголь в силу особенностей химической структуры его гуминовых кислот является наиболее перспективным сырьевым источником гуминового препарата.

Установлена высокая эффективность использования гуминового концентрата для ускорения процессов очистки почв от нефти и нефтепродуктов. В эксперименте показано, что этот метод должен использоваться после технической рекультивации, так как ни один биологический процесс в условиях острого токсического воздействия нефти не осуществим. Биорекультивация, в том числе и с помощью гуминового препарата, – это второй этап восстановления земель, загрязненных нефтью после аварийного разлива.

УСТРАНЕНИЕ ОШИБОК В ВАЛОВОМ СОДЕРЖАНИИ ЖЕЛЕЗА И СЕРЫ БЕДЛЕНДОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ СУЛЬФИДАМИ ЖЕЛЕЗА¹

Ю.Н. Водяницкий*, Т.М. Минкина**, С.П. Кубрин**, В.Г. Линник* ***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

**Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону; tminkina@mail.ru

***Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

К числу предприятий, которые наносят максимальный урон окружающей среде, относятся медеплавильные комбинаты. Токсичность их отходов определяют сульфиды, преимущественно железа, в основном пирит FeS₂. Вблизи мест складирования отходов образуются техногенные пустыни. Постепенное окисление сульфидов приводит к росту кислотности, что затрудняет фитомелиорацию бедленда. При этом сульфаты могут распространяться на большое расстояние. Точное знание валового содержания серы необходимо для мониторинга состояния бедлендов.

¹ Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект №. 16-14-10217).

В течение длительного времени валовой химический состав почв выражают в форме оксидов элементов. Сумму оксидов макроэлементов (включая серу) приравнивают к 100%.

Определение валового химического состава сульфидных почв вызывает трудности. Как адаптированные рентгенфлуоресцентные анализаторы, так и особенно не адаптированные приборы, занижают содержание серы. Причина ошибок валового химического состава сульфидсодержащих бедлендов в невозможности прямого определения основного элемента – кислорода. Чтобы как-то решить проблему кислорода, валовой химический состав почв выражают в форме высших оксидов элементов, а сумму оксидов макроэлементов приравнивают к 100%. Но форма оксидов CaO , MgO , Na_2O , K_2O и др. является искусственной и противоречит реальной минералогии почв. Аналогичная ситуация с алюминием, формула Al_2O_3 , для которого отношение $\text{Al} : \text{O} = 1:1.5$, отвечает корунду – очень редкому минералу в почвах. Чаще в почвах встречается гидроксиды алюминия: гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$ и бемит AlOOH , в которых отношение $\text{Al} : \text{O} = 1:3$ и $1:2$, соответственно. Такое искажение минералогии, как правило, создает ошибки в химическом составе. Главный недостаток выражения химического состава в виде оксидов – искажение содержания кислорода в твердой фазе почвы. В сульфидсодержащих бедлендах выражение элементов в форме оксидов завышает содержание кислорода и занижают – серы и железа.

Нами предложена методика коррекции содержания кислорода в твердой фазе сульфидсодержащих бедлендов с использованием данных мессбауэровской спектроскопии о содержании Fe-минералов. Методику апробировали на бедлендах, образованных медеплавильным заводом вблизи г. Карабаш на южном Урале.

Анализировали 4 образца бедлендов с разной минералогией железа и серы. Валовой химический состав образцов бедленда определяли на двух рентгенофлуоресцентных приборах: на спектроскане МАКС-GV и на микроспектрометре Bruker M4 TORNADO, различающихся по своей способности и по программному обеспечению. Исходное содержание элементов получено, исходя из суммы оксидов приравненной к 100%. Минералы железа изучали с помощью мессбауэровского спектрометра MS1104Em.

Данные мессбауэровской спектроскопии позволяют уточнить валовое содержание кислорода, железа и серы в бедлендах, содержащих сульфиды железа. Методика корректировки основана на пересчете содержания трех элементов (Fe, S, O), представленных в виде Fe_2O_3 и SO_3 , на их содержание в составе оксида и сульфида железа. Главное условие коррекции: соблюдение равенства суммарного содержания этих трех элементов до и после корректировки. В противном случае нарушится основной принцип валового химического состава – равенство суммы всех элементов 100%.

Запишем это условие для почвы, содержащей сульфиды:

$$\Sigma (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3)_{\text{исх}} = \Sigma (\text{Fe} + \text{O} + \text{S})_{\text{скор}} \quad (1)$$

В правой части уравнения суммируются элементы, соотношение между которыми установлено методом мессбауэровской спектроскопии. Это соотношение можно выразить как долю кислорода и серы относительно железа.

Покажем это на примере состава бедленда № 1, определенного на спектроскане. Доля железа в составе оксида Fe_2O_3 составляет 0,333, доля кислорода в оксиде железа – 0,300. Уточненное содержание кислорода в тройной системе $(\text{Fe} + \text{O} + \text{S})_{\text{скор}}$ выражается так:

$$\text{O} = 0,333 \times 0,300\text{Fe} \approx 0,100\text{Fe}.$$

Доля железа в составе пирита FeS_2 составляет 0,498, а отношение серы к железу в пирите равно $0,502/0,498 = 1,008$. Таким образом, уточненное содержание серы в нашей тройной системе выражается так:

$$\text{S} = 0,667 \times 1,008\text{Fe} = 0,672\text{Fe}.$$

Теперь можем выразить численно баланс трех элементов для бедленда № 1. Левая часть уравнения (1):

$$\Sigma (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3)_{\text{исх}} = \Sigma (28,1 + 0,7) = 28,8\%.$$

Правая часть уравнения (1):

$$\Sigma (\text{Fe} + \text{O} + \text{S})_{\text{скор}} = \Sigma (1\text{Fe} + 0,1\text{Fe} + 0,672\text{Fe}) = 1,762\text{Fe}.$$

Приравниваем обе части уравнения:

$$28,8\% = 1,762\text{Fe}.$$

Следовательно, содержание железа в бедленде № 1, после уточнения данных спектроскана, равно: $\text{Fe} = 28,8 / 1,762 = 16,34\%$, было 19,67%.

Уточненное содержание кислорода в тройной системе снизилось до: $0,1 \times 16,34 = 1,63\%$, против 8.85% до коррекции.

Уточненное содержание серы: $0,672 \times 16,34 = 10,98\%$, было всего по данным спектроскана – 0.28%.

Скорректировать химический состав удалось не для всех бедлендов, а только для трех из них: Т1, Т2 и Т3 с простой минералогией железа. В бедленде Т1 железо распределено среди двух минералов: гематита и пирита, что не представляет проблемы для коррекции. В бедлендах Т2 и Т3 помимо гематита и пирита присутствует небольшое количество пироксенов – в них всего 3% валового железа.

Учет химического состава пироксенов не представляется возможным. Группа пироксенов включает обширный (около 20) набор минералов со своим химическим составом. Поэтому пироксены не учитывали, а их долю Fe (3%) разнесли на гематит и пирит.

Что касается бедленда № 4, то у него очень сложная минералогия железа: помимо гематита и пирита, в образце присутствуют пироксены (11%), и эпидоты (5%). Группа эпидотов, как и пироксенов, включает набор минералов с различным химическим составом. Кроме того, один из секстетов образован при участии Fe как гематита, так и гетита с неизвестной долей каждого. Сложная минералогия железа снизит точность корректировки валового химического состава. Поэтому состав бедленда № 4 не уточняли.

Поправки в содержании серы были значительно меньше для химического состава от микроспектрометра, чем от спектроскана. Так, у бедленда T1 содержание серы возросло менее чем вдвое при анализе на микроспектрометре, но увеличилось почти в 40 раз при анализе на спектроскане. У бедленда T2 содержание серы возросло менее чем вдвое при анализе на микроспектрометре, но увеличилось почти в 7 раз при анализе на спектроскане. У бедленда T3 содержание серы снизилось менее чем вдвое при анализе на микроспектрометре, но возросло в 4 раза при анализе на спектроскане. Но даже состав, полученный от микроанализатора, изменился после учета мессбауэровского анализа Fe-соединений. Количество Fe наиболее существенно возросло в бедленде T1 – в 2,5 раза.

При простой минералогии железа в бедлендах можно уточнить валовое содержание железа и серы, а также кислорода. Низкое количество кислорода в твердой фазе бедлендов отражает сильную стадию их деградации.

СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ ШИРОТНОГО ОТРЕЗКА БАССЕЙНА РЕКИ ОКИ

М.П. Волокитин*, В.Е. Остроумов**

**Институт фундаментальных проблем биологии РАН, Пушкино; volokitin1@rambler.ru;*

***Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино*

Широтный отрезок р. Оки между г. Серпухов и г. Озеры, приуроченный к глубинному тектоническому разлому, – важная геоморфологическая и почвенно-ландшафтная граница. Здесь в пределах компактного района соседствуют типичные для Среднерусской возвышенности экосистемы. К северу от этой границы располагается область смешанно-хвойных лесов, с юга к ней примыкает широколиственная лесная область. Почвенный покров смешанно-хвойной области левобережья представлен дерново-подзолистыми, дерново-карбонатными и аллювиальными почвами. Они сформированы на водноледниковых и аллювиальных осадках супесчаного и песчаного состава, а на цокольных террасах – на карбонатном элювии известняков карбонатового возраста. Основа покрова правобережья – серые лесные почвы, сформированные под широколиственными лесами на полигенетических суглинистых образованиях. Массивы серых лесных почв в настоящее время распаханы или находятся в состоянии залежей. Интенсивное использование почв района в сельхозпроизводстве и рекреации, а также вывод из залежного состояния требуют оценки уровня их загрязнения токсичными металлами.

В докладе дается оценка валового содержания свинца и кадмия, а также цинка, меди и марганца в почвах района, тяготеющего к широтному отрезку р. Оки. Пробы почвы для анализа отбирали из подстилки, гумусового горизонта, а также из материнской породы, что позволило оценить связь состава дневных горизонтов с материалом почвообразующей породы. Подготовку проб для валового элементного анализа проводили по процедуре, которая включает разложение почвы серной и азотной кислотами в присутствии перекиси водорода с последующей обработкой хлорной кислотой. В полученном растворе после разбавления определяли концентрации Pb, Cd, а также Mn, Zn и Cu методом атомной абсорбции на спектрометре Perkin Elmer 305 в режиме коррекции фоновых помех по источнику сплошного спектра. Для оценки уровня загрязнения почв измеренные содержания указанных элементов сравнивали с предельно допустимыми уровнями, предусмотренными государственными гигиеническими нормативами. Физико-химические свойства почв (табл. 1) определяли по стандартной методике агрохимического анализа.

Во всех изученных почвах содержание Pb, Zn и Cu в гумусовом горизонте оказалось близким к значениям, характеризующим почвообразующую породу (табл. 2), что в разы ниже предельно допустимого уровня. Безградиентное распределение содержания свинца в профиле почвы с учетом низкой биофильности этого элемента показывает, что состав верхних горизонтов почв во многом определяется геохимическими особенностями материнских пород.

Кислые дерново-подзолистые почвы левобережья обеднены гумусом и элементами минерального питания. Содержание микроэлементов здесь также невысоко и для Mn и Pb намного меньше уровня

Таблица 1. Физико-химические свойства почв и осадков

| Почва, порода | Гумус, % | рН (водный) | Обменные катионы, мг-экв /100г почвы | | Физическая глина, % |
|--------------------------------|----------|-------------|--------------------------------------|------------------|---------------------|
| | | | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | |
| Серая лесная (пашня) | 2,90 | 6,8 | 15,0 | 1,6 | 30,5 |
| Серая лесная (луг) | 3,10 | 6,1 | 16,5 | 2,0 | 31,6 |
| Покровный суглинок | 0,50 | 7,2 | 21,4 | 4,3 | 40,8 |
| Аллювиальная дерновая (пашня) | 0,95 | 7,3 | 6,9 | 1,7 | 12,5 |
| Дерново-слабоподзолистая (лес) | 0,85 | 4,3 | 2,6 | 1,4 | 3,98 |
| Флювиогляциальный песок | – | 5,2 | 0,8 | 0,6 | 0,71 |
| Дерново-карбонатная (луг) | 1,53 | 7,5 | 5,6 | 2,5 | 5,60 |
| Глинистая опесчаненная морена | 0,30 | 8,1 | 22,4 | 6,2 | 41,5 |

Таблица 2. Средние содержания микроэлементов в почвах и осадках

| Почва, порода | Элементы, мг/кг | | | | |
|----------------------------------|-----------------|----|------|------|------|
| | Mn | Zn | Pb | Cu | Cd |
| Серая лесная (пашня) | 835 | 72 | 19,3 | 22,6 | 0,45 |
| Серая лесная (луг) | 710 | 62 | 14,1 | 21,3 | 0,38 |
| Покровный суглинок | 490 | 75 | 16,5 | 24,1 | 0,32 |
| Пойменная дерновая (пашня) | 540 | 76 | 11,4 | 8,6 | 0,11 |
| Дерново-слабоподзолистая (лес) | 165 | 24 | 6,7 | 3,4 | 0,08 |
| Флювиогляциальный песок | 53 | 4 | 2,2 | 0,5 | 0,01 |
| Дерново-карбонатная (луг) | 590 | 51 | 7,6 | 11,7 | 0,36 |
| Лесная подстилка (лес 5С1ЕЗБ1Лп) | 620 | 68 | 12,1 | 8,5 | 0,29 |
| Глинистая опесчаненная морена | 450 | 38 | 12,8 | 5,3 | 0,52 |

ПДК. Лишь в лесной подстилке содержание изученных элементов в два-три раза превышает уровень, характерный для подстилающих горизонтов (табл. 2).

Наиболее высокое содержание Mn, Zn и Cd наблюдается в гумусовых горизонтах дерново-карбонатных почв. Однако, и здесь содержание нормированных элементов остается ниже предельно допустимого уровня.

Более интенсивно протекают биогеохимические процессы в аллювиальных почвах речного бассейна. Контрастное профильное распределение элементов подчеркивается их повышенным содержанием в поверхностных горизонтах. Вероятно, Mn и Zn поступают в почвы поймы с вносимыми органическими и минеральными удобрениями, а также за счет орошения загрязненной водой. Бесконтрольное применение удобрений и полив водой с повышенной минерализацией приводит к превышению поступления в почву загрязняющих элементов над их выносом из профиля.

В серых лесных почвах отмечено относительное превышение содержания Mn и Cd в гумусовом горизонте над средним уровнем. При этом накопления указанных элементов в лесной подстилке и в войлоке на залежах не наблюдается. Сходное профильное распределение отмечено для Fe и Ca, так что относительное накопление Mn и Cd следует отнести на счет перераспределения подвижных форм в почвенном профиле при почвообразовательной трансформации осадочного материала.

Во всех изученных почвах содержание токсичных металлов в настоящее время не достигают предельно допустимого уровня. Вместе с тем бесконтрольное применение органических и минеральных удобрений при использовании пойменных почв, а также орошение этих почв загрязненной водой приводит к нежелательной тенденции увеличения содержания в них тяжелых металлов.

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА ВЫСОКОЗАГРЯЗНЕННОЙ ТОРФЯНОЙ ПОЧВЫ МОНЧЕГОРСКОЙ ТЕХНОГЕННОЙ ПУСТОШИ

М.В. Слуковская, И.П. Кременецкая, С.В. Дрогобужская, А.И. Новиков

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты Мурманской области; slukovskaya.mv@gmail.com

Введение. Многолетний процесс поступления компонентов аэротехногенных выбросов на территории в зонах влияния металлургических комбинатов приводит к глубокой деградации экосистем с образованием депрессивных зон [Kozlov, Zvereva, 2007] с высокими концентрациями лабильных форм тяжелых металлов (ТМ). В масштабных работах задача снижения геохимической подвижности ТМ мо-

жет быть решена путем реализации технологии хемо-фитостабилизации [Копчик, 2014], где в качестве материалов могут использоваться горнопромышленные отходы, содержащие сорбционно-активные минералы [Mosendz et al., 2017]. С 2010 года проводятся многолетние полевые эксперименты с применением горнопромышленных отходов различного минерального состава по ремедиации высокозагрязненных и деградированных торфяных и подзолистых почв техногенных пустошей Мурманской области [Слуковская и др., 2014; Slukovskaya et al., 2017; Slukovskaya et al., 2018]. Мониторинг экспериментальных площадок включает отбор почвенных монолитов и анализ динамики содержания ТМ (главным образом Cu и Ni) в почве и техногенных материалах. Одной из основных характеристик является содержание доступных растениям форм элементов, определяемое в ацетатно-аммонийной вытяжке.

Ацетатно-аммонийный буферный раствор (ААБ) является экстрагирующим раствором комбинированного действия, способным к различным видам взаимодействия с почвой [Ладонин, 2006]. ААБ-растворимые формы относят к актуально подвижной фракции ТМ и по их содержанию оценивают экологическое состояние загрязненных почв [Минкина и др., 2008]. Воздействие ААБ на различные ТМ, определяющее эффективность их извлечения из почвы, существенно различается, что затрудняет сравнение подвижности ТМ в почвах. Основные механизмы воздействия буферного раствора на почву – комплексообразование и ионный обмен. В работе Ладонина [2006] показано, что чем более устойчивые ацетатные комплексы образует металл, тем больше вклад комплексообразования в его извлечение из почвы и тем больше металла извлекается ААБ по сравнению с суммарным воздействием на почву растворов соли и уксусной кислоты. Данная особенность приводит к тому, что при обработке из почвы могут извлекаться не только подвижные (в общепринятом смысле) соединения ТМ, но и достаточно прочно закрепленные. Таким образом, по мнению Ладонина [2006], ААБ обладает избыточной экстрагирующей способностью по отношению к тяжелым металлам, склонным к образованию устойчивых ацетатных комплексов. ТМ, извлекаемые буферным раствором из почв, не вполне соответствуют понятию «подвижные». Извлечение ТМ ААБ определяется не особенностями закрепления металла в почве, а главным образом тем, насколько прочные комплексы способен образовать металл в ацетатно-аммонийной почвенной вытяжке.

Тем не менее, в настоящее время выщелачивание ТМ из почвы с использованием ААБ является общепринятым методом оценки их токсичности. Цель работы – изучить корректность метода экстракции ААБ для анализа почв с высоким содержанием подвижных ТМ и усовершенствовать метод для повышения точности анализа.

Объекты и методы исследований. Для исследования была взята торфяная эуτροφная почва (горизонт 0–5 см) участка техногенной пустоши в 0,7 км от границы промышленной зоны ОАО «Кольская ГМК» (площадка Мончегорск, 67°55'7"N, 32°51'5"E). Торф была высушен до воздушно-сухого состояния при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности 85–90%. Из материала, высушенного и просеянного через сито с размером ячеек 1,25 мм, была удалена магнитная фракция. Состав техногенно загрязненной почвы является крайне нестабильным, содержание подвижных компонентов изменяется в зависимости от даты, локализации отбора пробы и способа ее подготовки для дальнейших исследований. Для проведения серий экспериментов пробу почвы дополнительно усредняли.

Валовое содержание элементов определяли после автоклавного микроволнового разложения в системе SW4 в автоклавах DAK 100 (Berghof, Германия). Для разложения образцов почвы использовали смесь $\text{HF}_{\text{конц}}$ и $\text{HNO}_3_{\text{конц}}$. Концентрации фитодоступных форм элементов определяли по стандартной процедуре с использованием ААБ (рН 4,65) [Carter, Gregorich, 2007]. Полученные растворы анализировали с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США).

За основную характеристику токсичности почвы в настоящей работе принято содержание подвижных форм (ПФ) компонентов почвы, которое определяли выщелачиванием ААБ (рН 4,65) при Т:Ж равном 2 г почвы на 50 мл раствора. Исследовано влияние на расчетное количество ПФ применения двух- и трехкратной обработки при стандартном Т:Ж = 2:50 (вариант А), а также при увеличенном объеме буферного раствора до соотношения Т:Ж, равного 2:100 и 2:150 (вариант Б). После выщелачивания ПФ осадок обрабатывали согласно методике, предложенной Тессьером [Минкина и др., 2008].

Результаты и обсуждение. Валовый состав пробы торфяной почвы представлен в таблице. Можно отметить экстремально высокое содержание приоритетных поллютантов импактной зоны медно-никелевого предприятия – меди и никеля. В Таблице также представлены данные по содержанию подвижных форм компонентов и доле подвижных форм по отношению к валовому содержанию. В группе ТМ наиболее высокие значения последнего показателя наблюдаются для химических элементов антропогенного происхождения - Cu (54 %), Pb (32 %), Se и Cd (более 25 %), Ni и Sb (почти 20 %).

Сумма водорастворимой (ВРФ) формы компонентов и формы, извлекаемой ААБ, является подвижной формой [Минкина и др., 2013], содержание которой оказывает влияние на растения. Соотно-

Валовый состав усредненной пробы техногенного грунта, мг/кг

| Компонент | Ca | Mg | Al | Si | Fe | Mn | Pb | Zn | Cr | Cd | Co | Ni | Cu | Sb | Se |
|-----------------|------|------|-------|-------|-------|-----|----|----|-----|------|----|------|------|------|-----|
| вал. | 3376 | 1623 | 10665 | 64155 | 26420 | 265 | 19 | 93 | 132 | 0,38 | 83 | 2344 | 5955 | 1,15 | 7,3 |
| подв. | 718 | 103 | 85 | 30 | 2553 | 15 | 6 | 4 | 7 | 0,10 | 3 | 440 | 3200 | 0,20 | 2 |
| подв./вал, % | 21 | 6 | 1 | 0,05 | 10 | 5 | 32 | 5 | 6 | 26 | 4 | 19 | 54 | 18 | 27 |

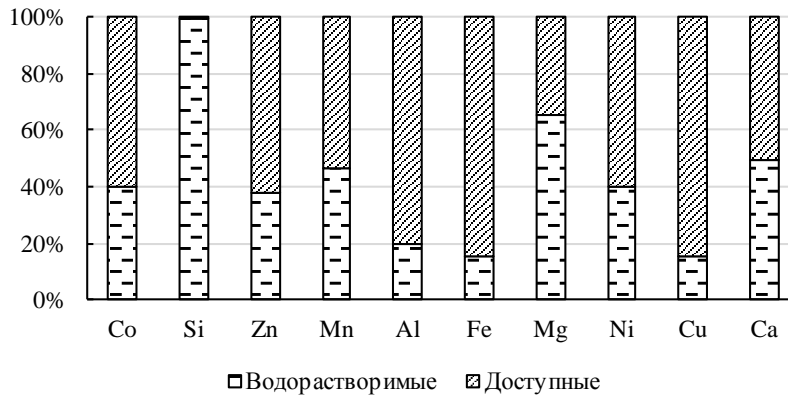


Рис. 1. Соотношение ВРФ и ААБ-формы компонентов в торфяной почве.

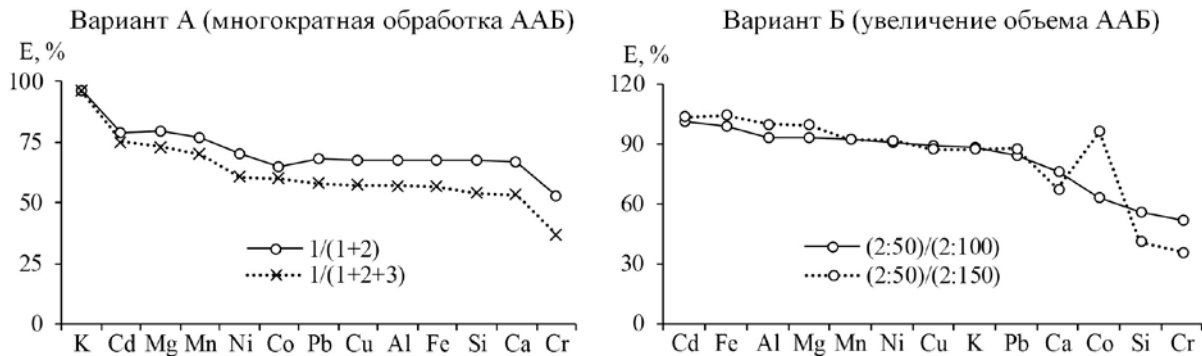


Рис. 2. Соотношение между содержанием ПФ, полученным по стандартной методике, и значениями, полученными при видоизменениях методики.

Соотношение между ВРФ и ААБ-формами показано на рис. 1. Содержание наиболее мобильной водорастворимой формы составляет для Cu 20%, а для Ni, Co, Zn, Mn – порядка 40%.

Определено содержание подвижной формы компонентов при различных условиях выщелачивания. На рис. 2 показано соотношение между содержанием ПФ, полученным по стандартной методике и в ее модифицированном варианте. Увеличение объема раствора по отношению к величине навески обрабатываемой почвы влияет на количество перешедших в раствор компонентов, степень выщелачивания увеличивается на 5–10% для некоторых ТМ и Mg, и более чем на 20% – для Ca, Si, Cr (вариант Б). Однако в опытах с многократной обработкой раствором ААБ (вариант А) происходит более заметное изменение содержания ПФ. Доля ПФ при однократной обработке составляет около 50% от суммы ПФ, извлеченных при трехкратном выщелачивании (рис. 2).

После экстрагирования ПФ образцы почвы, полученные при однократной и трехкратной обработке ААБ по стандартной методике при Т:Ж = 2:50, подвергали выщелачиванию по методике Тессера [Минкина и др., 2008] с целью определения компонентов, связанных с гидроксидами железа и марганца, а также с органической фазой почвы. Суммарное содержание указанных форм относится к потенциально подвижным фазам.

Согласно полученным данным, наименее подвижным элементом является Si, а наиболее высокое содержание ПФ наблюдается для приоритетных экотоксикантов – Cu, Ni, Co, Cd. Для указанных компонентов кратность обработки оказывает наиболее существенное влияние на распределение по формам миграции. Трехкратная обработка раствором ААБ приводит к увеличению выщелачивания всех компонентов в ПФ (рис. 3). Наиболее значительное увеличение доли ПФ наблюдается для Co, Ni, Cu и Cr.

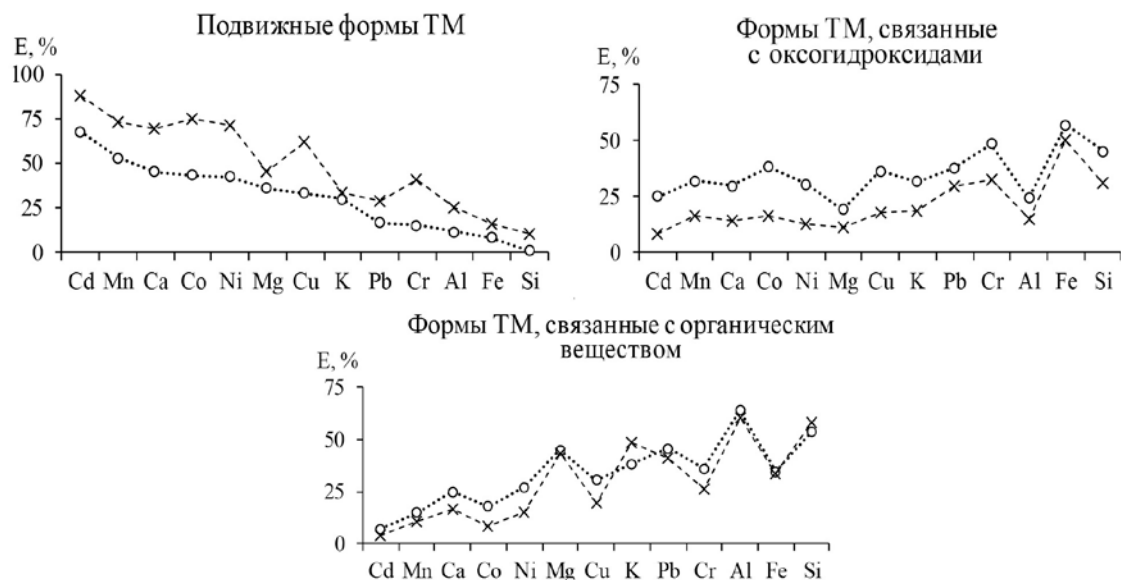


Рис. 3. Содержание форм нахождения компонентов при однократной (o) и трехкратной (x) обработке почвы раствором ААБ.

Увеличение доли актуально подвижных форм ПФ при трехкратной обработке приводит к перераспределению компонентов по потенциально подвижным формам (связанным с гидроксидами железа и марганца и с органической фазой). Доля компонентов, связанных с гидроксидами, закономерно уменьшается в серии с трехкратной обработкой ААБ, причем данная тенденция наблюдается для всех исследованных компонентов (рис. 3). Для Cu, Ni, Co и Cd доля формы ГФ снизилась на ~20%, в то же время для Fe данная величина составляет 7%, а для Mn – 15%. Изменение в содержании формы ОФ является менее выраженным по сравнению с формой ГФ и составляет около 10% для большинства ТМ и менее 10 % - для основных элементов.

Выводы. Полученные результаты свидетельствуют о неполном извлечении из ТЗТ актуально подвижных компонентов при выполнении определений по стандартной методике. Уменьшение соотношения между навеской почвы и объемом ААБ не приводит к увеличению эффективности выщелачивания. Содержание актуально подвижных форм в высоко загрязненном грунте следует определять путем многократного экстрагирования навески раствором ААБ при стандартных условиях, подвергая анализу объединенную пробу. Многократная обработка существенно увеличивает выщелачивание подвижных форм в раствор, т.е. ее проведение является необходимым для адекватного представления о содержании токсичных форм ТМ в почве. При этом целесообразно анализировать объединенную пробу, полученную из растворов выщелачивания при последовательной обработке навески высокозагрязненной пробы.

Литература

- Копчик Г.Н. Проблемы и перспективы фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы)// Почвоведение.2014. № 9. С. 1113–1130.
- Ладонин Д.В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах. Автореф. докт. биол. наук. Москва. 2016. 42 с.
- Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Манджиева С.С., и др. Фракционно-групповой состав соединений Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов (район Новочеркасской ГРЭС)//Почвоведение.2013. № 4. С. 414–425.
- Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Манджиева С.С. Комбинированный прием фракционирования соединений металлов в почве// Почвоведение. 2008. № 11. С. 1324 – 1333.
- Carter M.R., Gregorich E.G. Soil Sampling and Methods of Analysis, Second Edition. CRC Press. 2007. 1264 p.
- Kozlov M., Zvereva E. Industrial barrens: extreme habitats created by non-ferrous metallurgy// Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 2007. No. 6. P. 231-259.
- Mosendz I.A., Kremenetskaya I.P., Timofeeva M.G., Slukovskaya M.V., Fedoseeva V.I. Remediation of highly contaminated technogenic peat-like soil by sungulite and vermiculite. International Conference «Earth's Cryosphere: Past, Present and Future». Pushchino, Russia, June 4-8, 2017. Abstract book. P. 116-117.
- Slukovskaya M.V., Kremenetskaya I.P., Ivanova L.A., Vasilieva T.N. Remediation in conditions of an operating copper-nickel plant: results of perennial experiment// Non-ferrous Metals. 2017. 2. P. 20-26.
- Slukovskaya M.V., Ivanova L.A., Kremenetskaya I.P., et al. Rehabilitation of Industrial Barren in Arctic Region Using Mining Wastes. The Open Ecology Journal, 2018, 11, 1-13.

**ОБЕСПЕЧЕННОСТЬ СТАНДАРТНЫМИ ОБРАЗЦАМИ
МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ
В ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ**

Г.А. Ступакова, Е.Э. Игнатьева, Т.И. Щиплецова, Д.К. Митрофанов
ВНИИ агрохимии, Москва; vniia@list.ru

Технический прогресс и активное использование природных ресурсов и ряд других факторов приводят к неизбежности загрязнения почвы. Границы ареала техногенного загрязнения почв тяжелыми металлами и нефтепродуктами расширяются с каждым годом на сотни километров.

Действующая нормативно-методическая база по определению тяжелых металлов в почве, охватывает ряд методов: атомно-адсорбционный [3–8,12,16]; инверсионной вольтамперометрии [10,11]; атомно-эмиссионный спектрометрии [9,13]; фотометрический [14]; рентгенофлуоресцентный [15]. Каждый метод характеризуется своим диапазоном измерений. При этом в ряде методов по определению подвижных форм металлов в почве [4,16] нижние диапазоны определения некоторых металлов (меди, свинца, цинка) ориентированы не на реальное содержание элементов в почве, а на ПДК [1,2].

До сих пор нет единства в вопросе о методах определения нефтепродуктов в почве, не существует и научно обоснованных критериев допустимого содержания нефтепродуктов в почвах, учитывающих многообразие их строения, происхождения и функций. По-видимому, во многом такая ситуация обусловлена многоплановым воздействием нефтепродуктов на почвенную систему (изменения морфологических, физических, физико-химических, микробиологических свойств, а иногда и существенная перестройка всего почвенного профиля), что и создает трудности в выработке критериев их допустимого содержания.

К основным методам физико-химического анализа, применяющимся для определения содержания нефтепродуктов в почве в лабораториях АПК являются: гравиметрический [17], ИК-спектрометрический, [18] флуориметрический [19], каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

Даже краткий обзор методов, используемых для определения содержания нефтепродуктов в почве, показывает, что все они существенно различаются по основным характеристикам, влияющим параметрам и средствам контроля [20]. Использование разных методов при определении нефтепродуктов в почве приводит к значительным различиям в результатах определений, что затрудняет сопоставление результатов.

Ключевое место при контроле точности результатов измерений, градуировке, калибровке средств измерений, валидации методик измерений, оценки компетентности лабораторий, занимают стандартные образцы (СО) состава почвы, обеспечивая единство измерений и сопоставимость результатов.

Номенклатура СО, используемых при проведении испытаний почв на содержание металлов и нефтепродуктов в концентрациях выходящих за диапазон их содержания в природных почвах в настоящее время весьма ограничена. СО должен иметь матрицу, как можно более близкую к матрице испытуемого объекта (в данном случае почвы).

Согласно «Стратегии обеспечения единства измерений в РФ до 2025 г.» [22], основными направлениями и приоритетами развития системы обеспечения единства измерений, являются: развитие эталонной базы России; разработка и внедрение новых типов стандартных образцов состава почвы; решение задач по импортозамещению в части производства СО. Поэтому работы по разработке стандартных образцов состава почвы, содержащих тяжелые металлы и нефтепродукты в концентрациях, соответствующих диапазонам используемых методик выполнения измерений на сегодняшний день являются первоочередной задачей.

База данных ФГБНУ «ВНИИ агрохимии» включает 37 типов многоэлементных Отраслевых (ОСО) и 4 Государственных стандартных образцов (ГСО) почвы, аттестованных на показатели токсикологического загрязнения, охватывающих более 11 методов испытаний металлов и нефтепродуктов в почве, большая часть из которых создана на естественной матрице (таблица).

Разработаны процедуры изготовления стандартного образца массовой доли нефтепродуктов в кварцевом песке для контроля качества анализов при определении содержания нефтепродуктов в почвах методом флуориметрии [20] и стандартных образцов почвы, загрязненных солями тяжелых металлов [21]. Ведутся исследования по разработке прогнозных моделей СО почв из зон техногенного загрязнения.

Мониторинг потребности в СО для метрологического обеспечения измерений лабораторий проводящих испытание почв, проведенный в 2017 году ВНИИ агрохимии (Центры и станции агрохимической службы, НИИ сельскохозяйственного профиля, экологические лаборатории), свидетельствует о том, что необходима разработка СО состава почв, аттестованных на подвижные формы металлов в

Обеспеченность стандартными образцами методов определения металлов и нефтепродуктов в загрязненных почвах

| Категория почв по степени загрязнения металлами (загрязнение относительно ПДК)* | Содержание в почве металлов, мг/кг | Диапазон содержания металлов в СО, разработанных под методы испытания почв, мг/кг |
|--|--|--|
| Допустимая (Превышает фоновое, но не выше ПДК) | Cu < 3,0(п); <132(в) Cd <2,0(в) Zn < 23,0(п); < 220(в) Mn < 700 (п); < 1500(в) Pb < 6 (п); < 32 (в); <130(в) Ni : < 4 (п); <85(в) | Атомно-абсорбционный, фотометрический, атомно-эмиссионный, инверсионной вольтамперометрии: Cu : 0,13-1,0 (п); Cd : 1,30;(п) Ni : 2,0-4,0 (п); 5,7-74,0(к); Zn : 0.41-20,5(п); 20,0-65,0 (к); Mn : 9,0-100 (п); 80-1070(к); Pb : 0,5-1,68(п); 5,8-16,0(к) |
| Умеренно опасная (Превышает ПДК, но ниже допустимого уровня по транслокационному показателю) | Cd отсутствует Cu 3,0-3,5(п) Zn 23,0-60,0(п) Mn 1500-3500(в) Pb 32 -35(в) Ni : 4- 6,7(п); | Атомно-абсорбционный, фотометрический, атомно-эмиссионный, инверсионной вольтамперометрии Cu : 3,0 (п) Cd : 2,0-3,0(п) Zn : 20,5-64,9 (к) Mn : отсутствует Pb : 24,1(п); Ni : 4,0-7,0(п); 90,5(к) |
| Опасная (Превышает ПДК при лимитирующем транслокационном показателе вредности) | Cu >3,5(п) Zn >60,0(п) Mn >3500(в) Pb >35(в) Cd отсутствует Ni : >6,5(п) | Атомно-абсорбционный, фотометрический, атомно-эмиссионный, инверсионной вольтамперометрии Cu : 15,0-33,8(п,к); Cd : 4,0-7,4 (п); Ni : 6,5-14,3(п); Zn : 470-872 (к); Mn : отсутствует Pb : 1647-3058(к) |
| Уровень загрязнения нефтепродуктами ** | Содержание в почве нефтепродуктов, мг/кг | Диапазон содержания нефтепродуктов в СО, разработанных под методы испытания почв, мг/кг |
| Фоновый | 50–500 | – |
| Низкий | 500–1500 | гравиметрический, ИК-спектрометрический, флуориметрический 500–1500 |
| Средний | 1500–3000 | гравиметрический, ИК-спектрометрический, флуориметрический 1500–3000 |
| Высокий | Свыше 3000 | гравиметрический, ИК-спектрометрический, флуориметрический 3500 |

Примечания: * – методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами № 4266-87 от 13.03.87; ** – Письмо Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ от 27.12.1993г № 04-25/61-5678 «О порядке определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами»; формы элементов: вал. – валовые; подв. – подвижные; кисл. – кислоторастворимые.

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; никеля от 20,0 до 100; кадмия от 1,0 до 7,0; аттестованных на кислоторастворимые формы металлов (мг/кг): меди, цинка от 20–1000; никеля от 100 до 500; свинца от 10,0 до 3000; кадмия от 1.0 до 100.

Результаты мониторинга, полученные от 228 адресатов показали, что крайняя нехватка СО наблюдается для обеспечения контроля точности результатов измерений при проведении агроэкологического мониторинга с точки зрения характеристик матричного материала стандартных образцов. Отсутствуют СО таких объектов окружающей среды, как донные отложения, торфянистые почвы, торфа, засоленные почвы.

Следует отметить, что на сегодняшний день, необходима большая работа по разработке метрологического обеспечения и сопровождения измерений в области определения содержания нефтепродуктов в почвах, включая проведение сличительных испытаний и разработку средств контроля (стандартных образцов), формирование программ по разработке и внедрению в отрасль новых типов СО из зон техногенного загрязнения, увеличение числа аттестованных показателей в каждом СО. Необходимо также разработать общую концепцию обеспечения единства измерений в области оценки нефтяного загрязнения почв.

Литература

1. ГН 2.1.7.2041-06 (с изменениями на 26.06.2017 г) «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве».
2. ГН 2.1.7.2511-09 «Ориентировочные допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве».
3. РД 52.18.191-89 «Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом».
4. 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».
5. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-02 (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».
6. 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-915МД».
7. 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».
8. 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.
9. М-МВИ 80-2008 «Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной спектроскопии», Санкт-Петербург, 2008.
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 16.1:2.2:2.3:36-02 (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».
13. М-МВИ 80-2008 «Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной спектроскопии», Санкт-Петербург, 2008.
14. 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».
15. 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».
16. ГОСТ Р 50686-94 «Почвы. Определение подвижных соединений цинка по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО».
17. ПНД Ф 16.1.41-04. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом.
18. ПНД Ф 16.1:2.2:22-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии.
19. ПНД Ф 16.1:2.21-98 (М03-03-2012). Количественный химический анализ почв и отходов. Методика измерения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02".
20. Ступакова Г.А., Панкратова К.Г., Щелоков В.И., Игнатъева Е.Э., Щиплецова Т.И., Митрофанов Д.К. Метод изготовления стандартных образцов массовой доли нефтепродуктов в кварцевом песке для метрологического обеспечения экологического мониторинга// Плодородие. 2016. № 3.
21. Панкратова К.Г., Ступакова Г.А., Игнатъева Е.Э., Щелоков В.И., Щиплецова Т.И., Митрофанов

Д.К. Метод разработки стандартных образцов почвы, загрязненных тяжелыми металлами//Плодородие. 2017. № 5.

22. Распоряжение Правительства РФ от 19 апреля 2017г №737-р «О стратегии обеспечения единства измерений в РФ до 2025г».

МЕСТО И ЗНАЧЕНИЕ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ДИАГНОСТИКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА ПОЧВ

В.А. Терехова* **, М.А. Пукальчик***

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

**ИПЭЭ РАН, Москва

***Сколковский институт наук и технологий, Москва; vterekhova@gmail.com

Результаты исследований экологической токсичности предлагается рассматривать как интегральные показатели, играющие определяющую роль в обеспечении условий сохранения биологического разнообразия. От наличия и степени токсичности в природных средах, принципиальным образом зависит существование представителей биоты и поддержание разнообразия живых организмов в условиях негативных воздействий. Описание экотоксикологического состояния почв проводится с целью оценки соответствия нормативам (фоновому состоянию), при которых сохраняется биологическое разнообразие и среда обитания живых организмов, обеспечивается воспроизводство и добыча биоресурсов, а также для обеспечения безопасности производимой продукции для здоровья человека.

Место экотоксикологических данных в системе оценки качества и экологической диагностики объектов окружающей среды хорошо проследить на примере одного из наиболее привлекательных способов характеристики состояния природных сред, так называемом «триадном» подходе (TRIAD based approach) [1–3]. Последний основан на методологии междисциплинарного уровня и учитывает данные токсикологии одновременно с данными химических и биоиндикационных исследований. Способы оценки токсичности среды по реакции биоты в лабораторных анализах тест-культур на воздействие исследуемых образцов почв, вод и т.п., представляют собой полноценную составляющую триады методических приемов.

Пояснить интеграцию данных токсикологического анализа в систему триад для комплексной оценки природных сред на примере почв можно на примере изучения почвенных площадок, в разной степени подвергнутых химическому загрязнению (рис. 1) [4].

Экспериментальный материал - содержание загрязняющих веществ, биоиндикационные показатели и показатели токсичности, выявленные в стандартизованных тест-системах, группируют по пробным площадкам и подвергают математической обработке. Расчет индексов химического (ИС_х), биоиндикационного (ИС_б) и токсикологического (ИС_т) состояния проходит в несколько этапов путем сравнения полученных значений для определенной пробы с данными фона (или ПДК) по каждому показателю и последующего выбора вида функции перевода к нормированной шкале значений индексов состояния (от 0 до 1) [2].

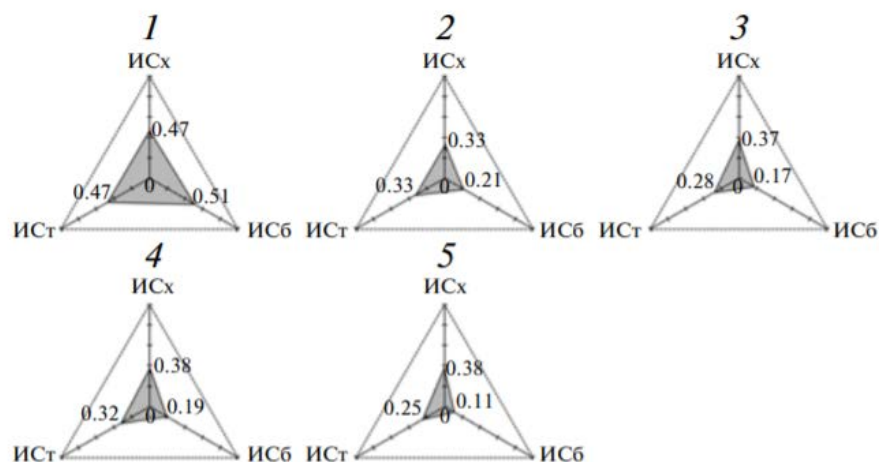


Рис. 1. Графическое отображение результатов оценки экологического состояния урбаноземов с применением метода триад (значения по осям ИС_х, ИС_б, ИС_т соответствуют индексам состояния урбаноземов, рассчитанным по химическим, биоиндикационным и токсикологическим данным, соответственно; 1–5 – номера пробных площадок; площадь темного треугольника отражает степень нарушения почв; 0 – “фоновое” состояние)

Расчет индекса состояния природных сред по химическим показателям. Результаты, полученные для испытуемых образцов, сравнивают с ПДК или фоновыми концентрациями. Для перехода к шкале, нормированной от 0 до 1, применяют функции вида (1):

$$ИС_x^i = \begin{cases} \frac{C_i}{ПДК} \cdot 0,50, & \text{если } C_i \leq ПДК \\ 0,50 + \left(\frac{C_i - ПДК}{100ПДК - ПДК_i} \right) \cdot 0,50, & \text{если } ПДК < C_i \leq 100ПДК \\ 1, & \text{если } 100ПДК < C_i \end{cases}, \quad (1)$$

где $ИС_x^i$ – преобразованное значение, индекс состояния объектов по концентрации i -го химического показателя, C_i – концентрация i -го химического показателя в пробе; ПДК – предельно допустимая концентрация i -го химического показателя в фоне. Если ПДК для i -го химического показателя не установлен (содержание элементов питания растений в почвах, $C_{орг}$) расчеты ведут относительно значений в фоновом образце.

Индекс состояния почв по химическим данным ($ИС_x$) рассчитывали по формуле:

$$ИС_x = \frac{\sum_{i=1}^n ИС_x^i}{n}, \quad (2)$$

где n – количество исследованных показателей.

Расчет индекса состояния почв по токсикологическим показателям. Значения тест-функций i -й тест-системы (биотеста) сравнивают со значениями, полученными для фонового образца по формуле (3):

$$П_i = \frac{|T_i - T_{фон}|_i}{T_{фон}_i}, \quad (3)$$

где $П_i$ – степень отклонения значения тест-функции i -го биотеста в пробе от фона; T_i – значение тест-функции i -го биотеста в пробе, $T_{фон}$ i – значение в фоновом образце.

Для перехода к шкале, которая нормирована от 0 до 1, применяют функции вида (4):

$$ИС_T^i = \begin{cases} 0, & \text{если } П_i \leq 0,20 \\ \frac{П_i - 0,20}{0,80 - 0,20}, & \text{если } 0,20 < П_i \leq 0,80, \\ 1, & \text{если } П_i > 0,80 \end{cases}, \quad (4)$$

Аналогичным образом с использованием формулы (3) и функций (4) проводят *оценку биоиндикационных показателей*. Индекс состояния по токсикологическим и биоиндикационным параметрам рассчитывают путем нахождения среднего арифметического из $ИС_{тi}$ и $ИС_{бi}$ (формула 2).

При расчете интегрального индекса состояния по триаде показателей – токсикологическим, химическим, и биоиндикационным ($ИС_T$, $ИС_x$, и $ИС_б$, соответственно) используют «весовые коэффициенты», равные 1,5 и 2,0:

$$ИС = \frac{ИС_x + 1,5 \times ИС_T + 2,0 \times ИС_б}{1,0 + 1,5 + 2,0}, \quad (5)$$

Предложение А. Дагнино и соавт. [2] о присвоении «весовых коэффициентов» в данном случае оправдано, поскольку именно биотические (токсикологические и биоиндикационные) показатели являются наиболее информативными с точки зрения поддержания устойчивого состояния экосистем и выполнения почвами экологических функций, в частности, такой как среда обитания для живых организмов [5].

На завершающем этапе, когда диапазон значений интегрального индекса состояния, включающий и токсикологические показатели, будет ранжирован по пяти категориям в соответствии с отечественным опытом нормирования почв [6] можно соотнести степень нагрузки и характер нарушения почв (таблица).

На рис. 2 представлена динамика интегрального индекса, рассчитанного с учетом параметров экотоксичности почв на пробных площадках №№ 1-5, расположенных соответственно по мере удаления от наиболее нарушенной площадки № 1 [4].

Интегральный индекс, рассчитанный с учетом данных экотоксикологических анализов, на основе Triad approach, представляется более взвешенным и полным по сравнению с индексами химического загрязнения почв Z_c (по Саету) или индексами интегрального показателя качества почв по био-

Соответствие интегрального индекса состояния (ИС), определенного на основе «Триадного» подхода, категориям качества почв, состояния и нагрузки [4]

| Значение ИС | Категория качества почв | Степень нагрузки | Состояние почвы |
|------------------|-------------------------|------------------|-----------------------|
| ИС = 0 | I | допустимая | фоновое |
| 0 < ИС < 0,30 | II | низкая | слабо нарушенное |
| 0,30 ≤ ИС < 0,50 | III | средняя | нарушенное |
| 0,50 ≤ ИС ≤ 0,79 | IV | высокая | сильно нарушенное |
| 0,79 ≤ ИС ≤ 1 | V | очень высокая | необратимо нарушенное |

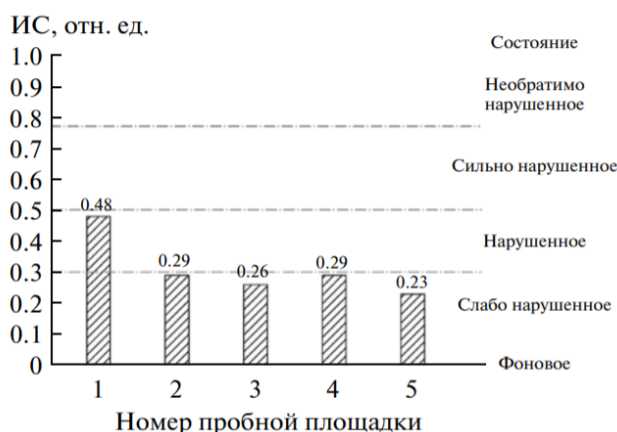


Рис. 2. Интегральный индекс, рассчитанный с учетом экотоксичности, и состояние почв на пробных площадках [4].

индикационным показателям (по Казееву). Он дает представления о возможной динамике биологического разнообразия, поскольку высокие индексы экологической токсичности будут неизбежно отражать состояние биоты и даже опережающими индикаторами состояния биоценозов.

Литература

1. Chapman P.A. Decision making framework for sediment assessment developed for the Great Lakes // Human and Ecological Risk Assessment. 2002. V. 8. № 7. P. 1641–1655
2. Dagnino A., Sforzini S., Dondero F., Fenoglio S., Bona E., Jensen J., Viarengo A. A. “Weight of Evidence” approach for the integration of environmental “Triad” data to assess ecological risk and biological vulnerability // Integr. Environ. Assess. Manage. 2008. № 4. P. 314–326.
3. Pukalchik, M., Terekhova, V.A., Mercl, F., Tlustos, P. Biochar, wood ash, and humic substances mitigating trace elements stress in contaminated sandy loam soil: evidence from an integrative approach// Chemosphere. 2018. 203. P. 228–238 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.181>
4. Терехова В. А., Пукальчик М. А., Яковлев А. С. "Триадный" подход к экологической оценке городских почв // Почвоведение. 2014. № 9. С. 1145–1152. doi: 10.7868/S0032180X14090123
5. Terekhova V.A. Soil bioassay: Problems and approaches// Eurasian Soil Science. 2011. V. 44. № 2. P. 173–179. doi: 0.1134/S1064229311020141
6. Воробейчик Е.Л., Садыков О.Ф., Фарафонов М.Г. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем (локальный уровень). Екатеринбург: УИФ “Наука”, 1994. 280 с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ООЦИСТ *T. Gondii* ИЗ ОБРАЗЦОВ ПОЧВЫ Н.Д. Шамаев

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань; nikolai.shamaev94@mail.ru

Введение. Токсоплазмоз – биоинвазия человека и животных, биопатогеном которым является протиста *Toxoplasma gondii*, приводящая, в подавляющем большинстве случаев, к бессимптомному течению инвазионного процесса (Hunter et al., 2012). *T. gondii* представляет собой важную медико-социальную проблему, поскольку может формировать тяжелые патологии у новорожденных и приводить к самопроизвольному выкидышу у беременных женщин. По оценкам исследователей в разных странах хронически инфицированы от 15 до 85 % населения (Remington et al., 2006). Инфицирование людей происходит при близком контакте с кошкой (Solymane et al., 2014), при употреблении инфицированного сырого мяса (Dabritz et al., 2010), а также при контакте с ооцистами, которые выделяются

вместе с кошачьими фекалиями (Kuczynska et al., 1999). Часть цикла развития возбудителя токсоплазмоза проходит в почве (Salant et al., 2010), при этом активному распространению паразита в объектах окружающей среды, в т.ч. во дворах, на детских площадках, в парках и других общественных местах, способствует загрязнение почвы фекалиями кошек в стадии выделения ооцист (Lass et al., 2009).

Ранее проведенными исследованиями установлена высокая серопревалентность *T. gondii* в популяциях кошек, коз и человека в отдельных регионах Российской Федерации (Shuralev et al., 2018). Актуальным при этом остается вопрос о загрязнении объектов окружающей среды ооцистами данного паразита. В связи с этим целью данной работы был подбор оптимального способа определения уровня загрязнения почвы ооцистами протист.

Материалы и методы. В работе использовали пробы почв с придомовых, детских площадок и других объектов г. Казани. Отбор проб почвы проводили согласно ГОСТ 17.4.3.01-83, а пробоподготовку для анализа по ГОСТ 17.4.4.02-84, при этом использовали набор ручных почвенных пробоотборников с буром Эдельмана для комбинированных почв (Eijkelkamp, Нидерланды). Пробы отбирали методом ручного бурения на глубину 10–15 см. Погруженный в почву бур проворачивали на 90°, образец помещали в полиэтиленовый пакет размером 150×200 мм с замком zip-lock (гриппер).

В работе использовали лабораторные сита диаметром 15 см с размерами ячеек не менее 100 mesh (0,15 мм) и не более 50 mesh (0,3 мм). Осаждение частиц в рабочем растворе проводили с использованием центрифуги 5804R (Eppendorf) с бакет-ротором А-4-44 и адаптерами для центрифужных пробирок типа Falcon объемом 50 мл. Для дозирования исходных компонентов использовали одноканальные пипетки переменного объема Ленпипет Колор (Thermo Fisher Scientific).

Для измерения массовой доли сахара в водных растворах применяли стеклянный ареометр АС-3, а для измерения плотности рабочих растворов – ареометр АОН-1 (НПО «Лаборкомплект»). Измерения проводили согласно ГОСТ 18481-81.

В ходе исследования проводили сравнительный анализ флотационных методов с точки зрения их пригодности для определения уровня загрязнения объектов окружающей среды ооцистами. При этом учитывали комплексность состава рабочих растворов, степень сложности процесса и общее время проведения флотации.

Результаты и обсуждение. Сравнительный анализ этапа пробоподготовки и состава рабочих растворов. Для наших исследований были выбраны пять способов флотации: сахарозная, модифицированная сахарозная, с раствором Sheather, с хлоридом натрия (NaCl), модифицированная с сульфатом цинка (F-ZnSO₄). При сравнительном анализе учитывали массу образца почвы (таблица), а также объем и компонентный состав рабочих растворов (рис. 1) для проведения флотации.

Для сахарозной флотации образец почвы в объеме 30 г фильтровали через сито, затем осаждали в 50 мл 0,1%-го раствора Tween 80.

Для модифицированной сахарозной флотации к осажденному образцу почвы, описанному выше, добавляли 0,1%-й раствор желатина, что повышает степень выделения ооцист из проб почвы (Matsuo et al., 2004).

Сравнительный анализ этапа пробоподготовки

| | Сахарозная | Модифицированная сахарозная | Раствор Sheather | NaCl | F-ZnSO ₄ |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------------------|---------------------|----------------|----------------------------------|
| Масса образца почвы, г | 30 | 30 | 5 | 30 | 5 |
| Компоненты рабочего раствора | Tween 80, сахар | Tween 80, желатин, сахар | Сахар, формальдегид | Tween 80, NaCl | ZnSO ₄ , формальдегид |
| Гомогенизация и фильтрация суспензии | + | + | + | + | + |

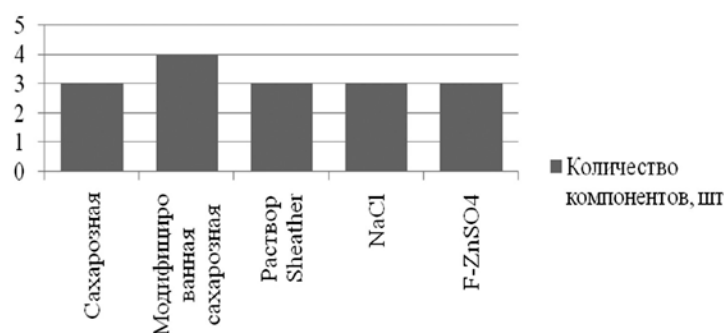


Рис. 1. Компонентный состав флотационных растворов.

Для флотации с использованием раствора Sheather брали образец почвы в объеме 5 г, затем осаждали в 10 мл раствора сахара и формальдегида с дальнейшей фильтрацией через сито.

Для проведения флотации с использованием NaCl смешивали 25 г почвы и 100 мл 0,5%-го раствора Tween 80 (диспергирующий раствор). Полученную смесь эмульгировали в течение 15 мин с помощью ручного перемешивания. Суспензию пропускали через сито и промывали в 100 мл диспергирующего раствора. Этот метод был рекомендован для проведения дешевых паразитологических исследований (Kuczynska et al., 1999).

Для флотации F-ZnSO₄ осаждали образец почвы в объеме 5 г в смесительном сосуде с винтовой крышкой, содержащей 15 мл 10%-го формалина и 5 мм стеклянных шариков. Полученную смесь подвергали фильтрации через сито. Этот метод был рекомендован для исследования образцов почвы более 30 лет назад (Bartlett et al., 1978).

Установлено, что модифицированная сахарозная флотация требует более тщательного подхода к этапу пробоподготовки, чем остальные методики, к тому же она сложна по своему компонентному составу. Остальные методики по этим показателям не отличаются друг от друга, но проведение флотации с раствором Sheather и с сульфатом цинка позволяет исследовать образцы с минимальной массой 5 г, в то время как для других способов требуется минимум 25–30 г.

Сравнительный анализ процесса флотации. При проведении сахарозной флотации суспензию почвы центрифугировали при 3250 об/мин в течение 10 мин, отделяли супернатант, а осадок ресуспендировали в 5 мл раствора сахарозы с удельный весом 1,2 Н/м³. Суспензию вновь центрифугировали при 3250 об/мин в течение 10 мин, супернатант переносили в отдельную пробирку и разбавляли дистиллированной водой в соотношении 1:10. На последнем этапе центрифугировали при тех же условиях, а полученный цельный осадок использовали для микрокопирования.

Для модифицированной сахарозной флотации выполняли все этапы, описанные выше, с добавлением 0,1%-го желатина во флотационный раствор.

При проведении флотации по Sheather нагревали дистиллированную воду до кипения, добавляли сахарозу и перемешивали ее до полного растворения (удельный вес 1,27 Н/м³). После остывания смеси до комнатной температуры добавляли формальдегид. Раствор Sheather добавляли в равном объеме к суспензии почвы, встряхивали в вортексе, а затем центрифугировали 15 мин при 3100 об/мин. Осадок подвергали микрокопированию.

При постановке флотации с NaCl готовили рабочий раствор соли с удельным весом 1,21 Н/м³, который смешивали с пробой. Суспензию центрифугировали в 5 циклов по 10 мин при 3300 об/мин с отделением супернатанта, каждый раз разбавляя его дистиллированной водой. Шестой цикл проходил в течение 3 мин при 2200 об/мин. Конечный ресуспендированный в 100 мл дистиллированной воды осадок использовали для микрокопирования.

Для проведения флотации с использованием F-ZnSO₄ (удельный вес 1,00–1,22 Н/м³) суспендированную пробу центрифугировали в течение 3,5 мин при 1800 об/мин. Сначала отделяли супернатант, затем к осадку добавляли дистиллированную воду. На следующем этапе пробы центрифугировали при 2200 об/мин в течение 1,5 мин. Осадок использовали для микрокопирования.

В ходе наших исследований определяли и учитывали в сравнительном анализе среднее время, затраченное на проведение флотации одной пробы (рис. 2).

Установлено, что среднее время на одну пробу при постановке модифицированной флотации с сульфатом цинка является самым меньшим – 25 мин. Сахарозный способ и флотация с раствором Sheather – 30 мин, модифицированная сахарозная – 40 мин. Самой трудоемкой является флотация с использованием NaCl, на проведение которой затрачивается 80 мин.

Обнаружение ооцист с помощью световой микроскопии. Микроскопические исследования полученных проб при использовании различных методик флотации не имеют своих особенностей и проводятся одинаково. Не зависимо от способа флотации во всех образцах в равной степени обнаруживались ооцисты протистов – представителей родов Hammondia, Neospora, Toxoplasma и других морфологически родственных кокцидий (рис. 3).

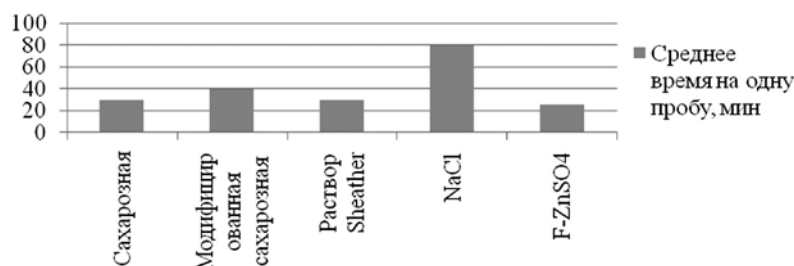


Рис. 2. Время проведения флотации разными способами.

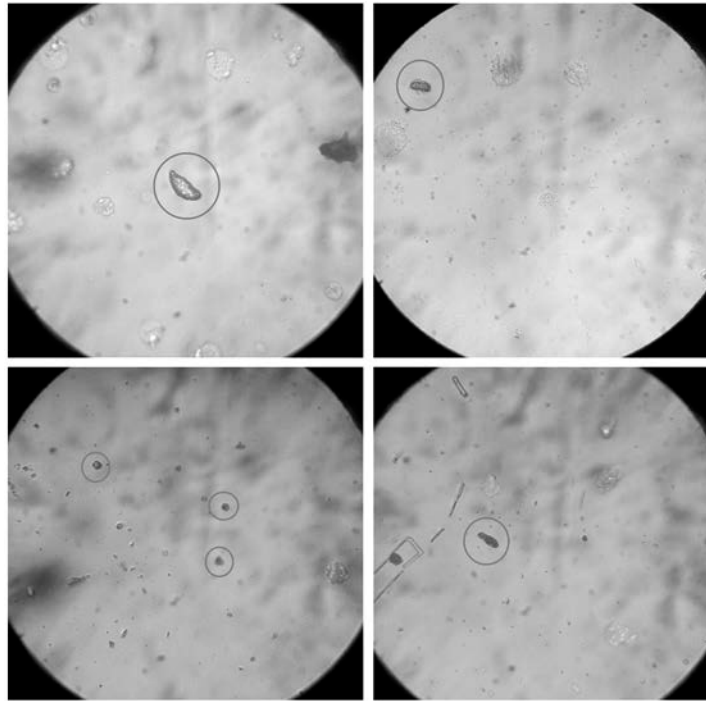


Рис. 3. Микроскопия образцов пробы, полученной методом флотации почвы.

Заключение. В сравнительном аспекте пяти способов флотации (сахарозная, модифицированная сахарозная, с раствором Sheather, с хлоридом натрия, модифицированная с сульфатом цинка) установлено, что они в равной степени позволяют выявлять ооцисты представителей протистов разных видов, в т.ч. и *T. gondii*, в образцах почвы. Однако эффективность их применения варьирует, на что влияет комплексность состава рабочих растворов и продолжительность проведения исследования.

Результаты данной работы свидетельствуют о том, что сахарозная флотация является наиболее эффективной по компонентному составу и времени проведения исследования. Модификация метода с добавлением желатина повышает степень очистки ооцист из образцов почвы, при этом не усложняет процедуру флотации.

Использование формальдегида при проведении флотации с использованием раствора Sheather и формалина – в модифицированной флотации с сульфатом цинка не отвечает критериям простоты и дешевизны. Низкая эффективность флотации с хлоридом натрия связана с продолжительным рабочим циклом центрифугирования, что увеличивает время проведения исследования пробы.

Литература

1. Bartlett M.S., Harper K., Smith N. et al. Comparative evaluation of a modified zinc sulfate flotation technique // *Clinical Microbiology*. 1978. V.7(6). P. 524-528.
2. Dabritz H.A., Conrad P.A. Cats and Toxoplasma: implications for public health // *Zoonoses Public Health*. 2010. V.57(1). P. 34-52.
3. Hunter C.A., Sibley L.D. Modulation of innate immunity by *Toxoplasma gondii* virulence effectors // *Nature reviews. Microbiology*. 2012. V.10(11). P. 766-778.
4. Kuczynska E., Shelton D.R. Method for detection and enumeration of *Cryptosporidium parvum* oocysts in feces, manures, and soils // *Appl. Environ. Microbiol.* 1999. V.65(7). P. 2820-2826.
5. Lass A., Pietkiewicz H., Modzelewska E. et al. Detection of *Toxoplasma gondii* oocysts in environmental soil samples using molecular methods // *European J. Clinical Microbiology & Infectious Diseases*. 2009. V.28(6). P. 599-605.
6. Matsuo J., Kimura D., Rai S.K., Uga S. Detection of *Toxoplasma* oocysts from soil by modified sucrose flotation and PCR methods // *Southeast Asian J. Trop. Med. Public Health*. 2004. V.35(2). P. 270-274.
7. Remington J.S., McLeod R., Thulliez P., Desmonts G. *Infectious diseases of the fetus and newborn infant* (Sixth Edition). Philadelphia: W.B. Saunders, 2006. 1313 p.
8. Salant H., Spira D.T., Hamburger J. A comparative analysis of coprologic diagnostic methods for detection of *Toxoplasma gondii* in cats // *Am. J. Trop. Med. Hyg.* 2010. V.82(5). P. 865-870.
9. Shuralev E.A., Shamaev N.D., Mukminov M.N. et al. *Toxoplasma gondii* seroprevalence in goats, cats and humans in Russia // *Parasitology International*. 2018. 67(2). P. 112-114.
10. Solymane H., Eslamirad Z., Bayat M., Hajihosseini R. Molecular detection of *Toxoplasma gondii* oocytes in the soil from the public parks of the Arak City, Iran // *Research in Molecular Medicine*. 2014. V.2(2). P. 34-37.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абакумов Е.В., 146
 Абляимов О.М., 92
 Абубикеров В.А., 222
 Азарова Т.С., 206
 Александрова М.Л., 94
 Алексеев А.О., 3
 Алексеева В.А., 4
 Алексеева Т.В., 55
 Анисимов В.С., 245
 Анисимова Л.Н., 245
 Анохина Т.О., 154,184
 Антоненко Е. М., 105,225
 Анциферова О.А., 80
 Арышева С.П., 245
 Атрощенко Ю.М., 199
 Ахметов Л.И., 157,203,232
- Бамбаева Е.Н., 89
 Барахов А.В., 32,246
 Барсова Н.Ю., 5,26,131
 Бауэр Т.В., 7,32,246
 Башкин В.Н., 82,88
 Безуглова О.С., 10,15
 Белимов А.А., 206
 Бобкова В.В., 160
 Бовшин М.Н., 56
 Богданова А.М., 92
 Богданович Н.И., 220
 Бондарева Т.А., 23
 Борзова О.В., 163
 Борисов А.В., 145
 Боронин А.М., 184,232
 Босак Г.С., 224
 Бочарникова Е.А., 164,166,243
 Брень Д.В., 32
 Бугров С.В., 13
 Булуктаев А.А., 168
 Бураева Е.А., 15
 Бурачевская М.В., 246
 Бурова Е.В., 249
 Бэсс-Хогган П., 55
- Васильева Г.К., 170,175,181
 Ветрова А.А., 232
 Власова А.Н., 222
 Водяницкий Ю.Н., 250
 Волокитин М.П., 252
 Волошина А.Д., 189
 Воробьева К. Ю., 84,86
 Воробьева К. Ю.,
 Воронина Л.П., 57
 Воропаева Н.Л., 220,222
- Галиулин Р.В., 88
 Герасимов Ю.Л., 13
 Гешель И.В., 115,174
 Глинушкин А.П., 214,220,222
 Головлёва Л.А., 163
 Горбов С.Н., 10,15
 Горшков В.И., 220,222
 Горшкова Э.К., 220,222
- Даваева Ц.Д., 89
- Даваева Ц.Д., 168
 Данышина А.В., 175
 Делеган Я.А., 157,232
 Демин В.В., 21,52
 Дерябкина И. Г., 225
 Дикарев Д.В., 245
 Дрогобужская С.В., 253
 Дудникова Т.С., 225
- Евстафьева Е.В., 92
 Ермакова И.Т., 211
 Есикова Т.З., 154
- Жангуров Е.В., 110
 Жариков Г.А., 178,179,216
 Железнова О.С., 18,44
- Забелин В.А., 232
 Завгородняя Ю.А., 21,52
 Зайцева Т.Б., 72
 Звягина Е.В., 216
 Зиннатшина Л.В., 181
 Золотарева Б.Н., 55
- Иванова А.А., 232
 Игнатъев Ю.А., 94
 Игнатъева Е.Э., 257
- Кадулин М.С., 58
 Кадыров А.С., 18
 Калугина О.В., 149
 Капелькина Л.П., 95
 Карпачев В.В., 220,222
 Карпов В.А., 209
 Карпухин М.М., 5,131,196
 Каширская Н.Н., 145
 Кашулина Г.М., 61,98
 Кирышин А.В., 114
 Кирышина А.П., 196
 Киселева В.А., 5
 Кистенева А.А., 102
 Климанов А.В., 102
 Ковалев И.В., 103
 Ковалева Н.О., 103
 Ковальчук Ю.Л., 209
 Козлов И.А., 187
 Козырев Д.А., 15
 Колесников А.В., 112
 Колупаева В.Н., 23
 Колчанова К.А., 26
 Кондрашина В.С., 170
 Коновалов С.Н., 160
 Константинов А.О., 105
 Константинова Е.Ю., 32,105
 Копчик Г.Н., 58,227
 Коркин Г.О., 50
 Корнеев Ю.Н., 245
 Корнеечева М.Ю., 227
 Корнейкова М.В., 193,235
 Королёв П.С., 196
 Костин А.С., 64
 Кочетков В.В., 184
 Кочеткова Д.Л., 122
- Крайнова О.А., 178,179
 Кременецкая И.П., 253
 Кречетов П.П., 64
 Кривцов Г.Г., 230
 Крыленкин Д.В., 174
 Кубрин С.П., 250
 Кудеярова А.Ю., 108
 Кудреватых И.Ю., 66
 Кузикова И.Л., 72
 Кузнецов В.К., 115
 Кузнецова Е.Г., 110
 Кузнецова Т.О., 230
 Кулакова Н.Ю., 112
 Куликов В.О., 114
 Кулябко Л.С., 230
 Курбаков Д.Н., 115,174
 Курочкина Г.Н., 117
 Кыдралиева К.А., 187,230
- Ладонин Д. В., 29
 Лапченко В.А., 92
 Леонтьевский А.А., 211
 Линник В.Г., 32,250
 Лоскутов С.И., 206
 Лунёв М.И., 120,122
 Лучникова Е.В., 135
- Макарова Ю.В., 13
 Мальцева А.Н., 55
 Манджиева С.С., 26,32,50,246
 Марченко А.И., 178,179
 Маслов М.Н., 69
 Маслова О.А., 69
 Медведева Н.Г., 72
 Мейли М., 127
 Миндубаев А.З., 189
 Минзанова С.Т., 189
 Минкина Т. М.,
 7,26,32,41,50,105,225,246,250
 Митрофанов Д.К., 257
 Михайлова Е.А., 237
 Михайлова И.Н., 4
 Михайлова Т.А., 149
 Мокеева В.Л., 209
 Морачевская Е.В., 57
 Мотузова Г.В., 5,26,131
 Муратов В.С., 187
 Мухин В.М., 192,220,222
 Мязин В.А., 193,235
- Невидомская Д.Г., 32
 Немеров А.М., 125
 Нечаева И.А., 232
 Низиенко Е.А., 34
 Нишкевич Ю.А., 127,187
 Новиков А.И., 253
 Нюхина И.В., 23
- Остроумов В.Е., 166,243,252
- Павлов К.В., 57
 Пампура Т.В., 36,38,127
 Парамонова А.И., 196,230

- Паршинцев А.В., 92
 Переломов Л.В., 199
 Петриков К.В., 232
 Пинский Д.Л., 3,7,41,55
 Плахов Г.А., 10
 Плеханова Л.Н., 145
 Поливцева В.Н., 163
 Поляков Н.Э., 239
 Попилешко Я.А., 202
 Потапова А.В., 145
 Потапова И.А., 249
 Припутина И.В., 130
 Присяжная Н.В., 163
 Прохорова Н. В., 13,86,140,249
 Пряженникова М.Б., 209
 Пукальчик М.А., 260
 Пунтус И.Ф., 163,203,232
 Пухальский Я.В., 206
 Пыстина Т.Н., 110
 Пятова М.И., 131
- Рафикова Ю.С., 133,242
 Руссу А.Д., 72
 Рыбка К.Ю., 52
 Рычагова А.Г., 209
- Сазонов И.Н., 50
 Самохвалова В.Л., 135
 Сангаджиева Л.Х., 89,168
 Сангаджиева О.С., 89,168
 Санжаров А.И., 245
 Сапармырадов К.А., 189
 Свиридов А.В., 211
 Свистов А.К., 74
 Селютина О.Ю., 239
 Семенов А.М., 214
 Семенова И.Н., 133,242
 Сибирный Д.С., 222
 Сивцева Н.Е., 138
 Сигаев В.И., 178,179,216
 Сидорова Е.В., 115
 Сизова О.И., 184,199,218
 Сиунова Т.В., 184,218
- Слуковская М.В., 253
 Соколов М.С., 214
 Сологуб Н.А., 92
 Соляникова И.П., 163
 Спиридонов Ю.Я., 220,222,224,239
 Старцев А.И., 140
 Степанов А.А., 26,227
 Стрижакова Е.Р., 170,175,181
 Ступакова Г.А., 257
 Сузина Н.Е., 163
 Сушкова С. Н., 105,202,225
 Суюндуков Я.Т., 133,242
- Тагивердиев С.С., 10
 Терехова В.А., 187,209,260
 Тимофеева Е.А., 56,102
 Титов А.В., 76
 Тищенко С.А., 15
 Тобратов С.А., 18,44
 Толчинский А.Д., 216
 Трегубова П.Н., 227
 Трефилова О.В., 125
 Тропин А.Ю., 127
 Трубецкая О.Е., 229
 Трубецкой О.А., 229
 Трубицина О.П., 142
 Трунова Г.С., 120
- Удальцов С.Н., 145
 Успенская С.Н., 216
 Учанов П.В., 230
- Фатеев А.И., 135
 Филонов А.Е., 203,232
 Фокина Н.В., 193,235
 Фригидов Р.А., 245
 Фригидова Л.М., 245
 Фунтикова Т.В., 163,203,232
- Хабибуллина Ф.М., 237
 Халиков С.С., 224,239
 Хасанова Р.Ф., 133,242
 Хаяров Х.Р., 189
- Хомяков Д.М., 48
 Хохлова О.С., 38
- Цицуашвили В.С., 246
- Чаплыгин В.А., 50
 Чернышева Е.В., 145
 Чилачава К.Б., 199
 Чиликина Л.Ю., 122
 Чичварина О.А., 224
 Чкаников Н.Д., 239
- Шаббаев В.П., 166,243
 Шамаев Н.Д., 262
 Шамилишвили Г.А., 146
 Шапошников А.И., 206
 Шатрова Ю.Н., 52
 Швыкин А.Ю., 199
 Шергина О.В., 149
 Шубаков А.А., 237
 Шушкова Т.В., 211
- Щеголькова Н.М., 52
 Щиплецова Т.И., 257
- Эпиктетов Д.О., 211
- Яковлева О.В., 4
- Abakumov E., 151
- Đukić A.D., 78
- Mandić G.L., 78
 Mašković P., 78
- Semjonov M.A., 78
 Stanojković Sebić A., 78
- Vesković S., 78
- Xiaowen J., 151

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пинский Д.Л., Алексеев А.О.

3

ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ИХ ПРИРОДА

| | |
|--|----|
| Проблема снеговых полигонов в городах центральной России (на примере снегосвалки г. Чебоксары Чувашской республики) <i>Алексеева В.А., Михайлова И.Н., Яковлева О.В.</i> | 4 |
| Влияние фосфатов калия на поглощение меди почвой <i>Барсова Н.Ю., Киселева В.А., Мотузова Г.В., Карпухин М.М.</i> | 5 |
| Динамика трансформации легко- и труднорастворимых соединений Zn (II) в черноземе обыкновенном <i>Бауэр Т.В., Минкина Т.М., Пинский Д.Л.</i> | 7 |
| Закономерности распределения тяжелых металлов в профиле почв Ростовской агломерации <i>Безуглова О.С., Горбов С.Н., Плахов Г.А., Тагивердиев С.С.</i> | 10 |
| Свинец и кадмий в береговых почвах и донных отложениях городских прудов (г. Самара) <i>Бугров С.В., Макарова Ю.В., Герасимов Ю.Л., Прохорова Н.В.</i> | 13 |
| Радионуклиды в почвах Ростовской агломерации <i>Горбов С.Н., Безуглова О.С., Бураева Е.А., Тищенко С.А., Козырев Д.А.</i> | 15 |
| Цинк и кадмий в подтаежных лесных экосистемах Восточно-Европейской равнины <i>Железнова О.С., Тобратов С.А., Кадыров А.С.</i> | 18 |
| Углеводороды в почвах городских экосистем <i>Завгородняя Ю.А., Демин В.В.</i> | 21 |
| Основные подходы к формированию приоритетного перечня пестицидов для мониторинга в грунтовых водах <i>Колушаева В.Н., Нюхина И.В., Бондарева Т.А.</i> | 23 |
| Поглощение и миграция меди в почвах с внесением гуминового препарата <i>Колчанова К.А., Барсова Н.Ю., Манджиева С.С., Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Степанов А.А.</i> | 26 |
| Загрязнение почв тяжелыми металлами, связанное с автотранспортом <i>Ладонин Д.В.</i> | 29 |
| Определение видообразования Zn в почвах района природного отстойника химического завода <i>Минкина Т.М., Невидомская Д.Г., Бауэр Т.В., Манджиева С.С., Барахов А.В., Брень Д.В., Константинова Е.Ю., Линник В.Г.</i> | 32 |
| Оценка состояния окружающей среды в зоне воздействия Стойло-Лебединского горнодобывающего комплекса <i>Низиенко Е.А.</i> | 34 |
| Методы изотопной геохимии в палеоэкологических реконструкциях: атмосфера vs почва <i>Пампура Т.В.</i> | 36 |
| Содержание и скорость миграции антропогенного свинца в почвах Тульской области: результаты изотопного анализа <i>Пампура Т.В., Хохлова О.С.</i> | 38 |
| Тяжелые металлы в почвах: поведение, функции, проблемы <i>Пинский Д.Л., Минкина Т.М.</i> | 41 |
| Некоторые аспекты миграции ртути в природно-антропогенных ландшафтах Центра Русской равнины <i>Тобратов С.А., Железнова О.С.</i> | 44 |
| Противогололедные реагенты и вопросы геохимии селитенных территорий <i>Хомяков Д.М.</i> | 48 |
| Динамика накопления Cd в почвах и растениях зоны влияния новочеркасской ГРЭС <i>Чаплыгин В.А., Манджиева С.С., Минкина Т.М., Сазонов И.Н., Коркин Г.О.</i> | 50 |
| Фито-очистное сооружение как объект локализации, трансформации и миграции органических токсикантов и тяжелых металлов <i>Щеголькова Н.М., Рыбка К.Ю., Завгородняя Ю.А., Шатрова Ю.Н., Демин В.В.</i> | 52 |
| ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ХИМИЧЕСКИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЧВ | |
| Влияние ионов меди на судьбу пестицида мезотриона в почвах разного генезиса <i>Алексеева Т.В., Мальцева А.Н., Золотарева Б.Н., Пинский Д.Л., Бэсс-Хогган П.</i> | 55 |
| Влияние влажности на химический состав жидкой фазы антропогенно-засоленной дерново-подзолистой почвы <i>Бовшин М.Н., Тимофеева Е.А.</i> | 56 |
| Влияние Zn и Cd на поступление и распределение элементов питания в растении <i>Hordeum vulgare</i> <i>Воронина Л.П., Морачевская Е.В., Павлов К.В.</i> | 57 |

| | |
|--|-----|
| Влияние техногенного загрязнения на эмиссию диоксида углерода почвами в зоне влияния комбината «Североникель» <i>Кадулин М.С., Коцик Г.Н.</i> | 58 |
| Особенности мониторинга почв в условиях поликомпонентного, экстремально высокого и длительного загрязнения выбросами медно-никелевого предприятия <i>Кашулина Г.М.</i> | 61 |
| Экспериментальное изучение буферности почв к основаниям в зоне влияния тепловых электростанций <i>Костин А.С., Кречетов П.П.</i> | 64 |
| Изменение биологических и химических свойств почв в условиях воздействия завода по производству азотных удобрений (на примере г. Новомосковск, Тульская область) <i>Кудреватых И.Ю.</i> | 66 |
| Влияние свежего нефтяного, солевого и комбинированного загрязнения на биологическую активность тундровой почвы <i>Маслов М.Н., Маслова О.А.</i> | 69 |
| Влияние алкилфенолов на численность почвенных микроорганизмов <i>Медведева Н.Г., Зайцева Т.Б., Кузикова И.Л., Руссу А.Д.</i> | 72 |
| Оценка загрязнения и биологическая активность почвы транспортных зон города Воронеж <i>Свистов А.К.</i> | 74 |
| Изоляция полигонов коммунальных отходов с использованием синтетических материалов: увеличение вместимости полигонов и решение экологических проблем <i>Титов А.В.</i> | 76 |
| Effect of polluted water on microorganisms in the soil under red clover (<i>Trifolium pretense</i> L.) <i>Dukić A.D., Mandić G.L., Semjonov M.A., Vesković S., Mašković P., Stanojković Sebić A.</i> | 78 |
| ПОЧВЕННЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ, ИНДИКАЦИЯ ИСТОЧНИКОВ ЗАГРЯЗНЕНИЯ, НОРМИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВАХ | |
| Тяжелые металлы и мышьяк в почвах лесных и сельскохозяйственных экосистем западной части Калининградской области <i>Анциферова О.А.</i> | 80 |
| Биогеохимические технологии управления рисками загрязнений и нарушений импактных экосистем <i>Башкин В.Н.</i> | 82 |
| Загрязнение тяжелыми металлами и нефтепродуктами почв объектов строительства в Самарской области <i>Воробьева К. Ю.</i> | 84 |
| Санитарно-бактериологические особенности почв объектов строительства в Самарской области <i>Воробьева К.Ю., Прохорова Н.В.</i> | 86 |
| Биохимическая индикация загрязнения почв тяжелыми металлами <i>Галулин Р.В., Башкин В.Н.</i> | 88 |
| Динамика изменения растительности на участках нефтяных месторождений Калмыкии <i>Даваева Ц.Д., Бамбаева Е.Н., Сангаджиева О.С., Сангаджиева Л.Х.</i> | 89 |
| Мониторинговые исследования состояния почв в разных регионах крымского полуострова <i>Евстафьева Е.В., Сологуб Н.А., Абляимов О.М., Богданова А.М., Паршинцев А.В., Лапченко В.А.</i> | 92 |
| Определение уровня интегральной экологической безопасности почв по индексу загрязненности <i>Игнатьев Ю.А., Александрова М.Л.</i> | 94 |
| Нормирование содержания тяжелых металлов в почвах с учетом целевого использования земель <i>Капелькина Л.П.</i> | 95 |
| Концентрации тяжелых металлов в почвах катен локальной зоны воздействия медно-никелевого предприятия: многолетняя динамика <i>Кашулина Г.М.</i> | 98 |
| Химический состав почвогрунтов под разными растительными сообществами парка Зарядье <i>Кистенева А.А., Климанов А.В., Тимофеева Е.А.</i> | 102 |
| Загрязнение почв лигносодержащими соединениями и оценка характера их трансформации <i>Ковалев И.В., Ковалева Н.О.</i> | 103 |
| Полициклические ароматические углеводороды в почвах различных функциональных зон города Тюмени <i>Константинова Е.Ю., Минкина Т.М., Сушкова С.Н., Антоненко Е.М., Константинов А.О.</i> | 105 |
| Особенности хемосорбции техногенных фосфатов при высоких нагрузках на гидроксиды алюминия и железа <i>Кудярова А.Ю.</i> | 108 |
| Влияние добычи бокситов на загрязнение почв и растительности на северо-востоке Европейской части России (Республика Коми) <i>Е.Г. Кузнецова, Т.Н. Пыстина, Е.В. Жангуров</i> | 110 |
| Возможности адаптации дуба черешчатого (<i>Quercus robur</i>) к засолению и загрязнению почв тяжелыми металлами <i>Кулакова Н.Ю., Колесников А.В.</i> | 112 |

| | |
|--|-----|
| Содержание и профильное распределение Cu, Pb, Zn и Cd в почвах ряда рекреационных зон г. Москва <i>Куликов В.О., Кирюшин А.В.</i> | 114 |
| Агроэкологический мониторинг сельскохозяйственных угодий в зоне воздействия ООО «НЛМК-Калуга» <i>Курбаков Д.Н., Кузнецов В.К., Гешель И.В., Сидорова Е.В.</i> | 115 |
| Влияние компонентов ракетного топлива на химическую активность гумуса почв <i>Курочкина Г.Н.</i> | 117 |
| Методическое обеспечение агроэкологического мониторинга <i>Лунёв М.И., Трунова Г.С.</i> | 120 |
| Мониторинг пестицидов в почвах сельхозугодий и других объектах <i>Лунёв М.И., Чиликина Л.Ю., Кочеткова Д.Л.</i> | 122 |
| Минеральные формы фторидов в лесных почвах пригородной зоны г. Красноярск <i>Немеров А.М., Трефилова О.В.</i> | 125 |
| Экологический менеджмент и устойчивое функционирование наземных экосистем в районах деятельности нефтедобывающих компаний <i>Нишкевич Ю.А., Тропин А.Ю.</i> | 127 |
| Напоминание о Чернобыле: Cs-137 в почве и торфе белевского района Тульской области <i>Памтура Т.В., Мейли М.</i> | 127 |
| Антропогенное загрязнение воздушной среды соединениями азота как фактор изменений трофического статуса лесных экосистем <i>Припутина И.В.</i> | 130 |
| Оценка загрязнения почв города электросталь тяжелыми металлами <i>Пятова М.И., Мотузова Г.В., Барсова Н.Ю., Карпунин М.М.</i> | 131 |
| Мониторинг загрязнения почвенного покрова тяжелыми металлами в геохимической провинции (на примере Зауральской зоны Республики Башкортостан) <i>Рафикова Ю.С., Семенова И.Н., Хасанова Р.Ф., Суюндуков Я.Т.</i> | 133 |
| Актуальные проблемы мониторинга загрязненных почв в Украине <i>Самохвалова В.Л., Фатеев А.И., Лучникова Е.В.</i> | 135 |
| Эколого-геохимический мониторинг территории г. Якутска <i>Сивцева Н.Е.</i> | 138 |
| Тяжелые металлы в почвах разных функциональных зон г. Новокуйбышевска (Самарская область) <i>Старцев А.И., Прохорова Н.В.</i> | 140 |
| Мониторинг кислотных выпадений на сухопутной части арктической зоны Российской Федерации: ретроспективный анализ <i>Трубицина О.П.</i> | 142 |
| Микробиологическое загрязнение почв в окрестностях археологических памятников в древности и средневековье <i>Чернышева Е.В., Борисов А.В., Каширская Н.Н., Плеханова Л.Н., Потапова А.В., Удальцов С.Н.</i> | 145 |
| Тяжелые металлы в почвах лесотундровых ландшафтов Надым-Пуровского междуречья <i>Шамилишвили Г.А., Абакумов Е.В.</i> | 146 |
| Нарушение морфологических и химических свойств лесных почв при хроническом азототехногенном загрязнении <i>Шергина О.В., Михайлова Т.А., Калугина О.В.</i> | 149 |
| Contamination and potential health risks of heavy metals in permafrost-affected soils and lichens: a case-study in Yamal peninsula, Russia arctic <i>Xiaowen J., Abakimov E.</i> | 151 |
| РЕМЕДИАЦИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ | |
| Сравнительная характеристика ризосферных плазмидосодержащих штаммов-деструкторов нафталина и перспективы их использования для фиторемедиации почв <i>Анохина Т.О., Есикова Т.З.</i> | 154 |
| Мобильность генов биодegradации в почвенных бактериях <i>Ахметов Л.И., Делеган Я.А.</i> | 157 |
| Агрофизические свойства дерново-подзолистой почвы и доступность никеля растениям земляники садовой <i>Бобкова В.В., Коновалов С.Н.</i> | 160 |
| Биодegradативное разнообразие штаммов-деструкторов поллютантов, выделенных из антропогенных почв <i>Борзова О.В., Фунтикова Т.В., Поливцева В.Н., Присяжная Н.В., Пунтус И.Ф., Сузина Н.Е., Головлёва Л.А., Соляникова И.П.</i> | 163 |
| Сорбция мышьяка и кадмия кремнийсодержащими соединениями <i>Бочарникова Е.А.</i> | 164 |
| Применение природного цеолита для стимуляции роста растений при загрязнении почвы кадмием <i>Бочарникова Е.А., Остроумов В.Е., Шабаев В.П.</i> | 166 |

| | |
|---|-----|
| Изучение фитотоксичности бурых полупустынных почв Калмыкии, загрязненных нефтепродуктами, в условиях лабораторного эксперимента <i>Булуктаев А.А., Даваева Ц.Д., Сангаджиева О.С., Сангаджиева Л.Х.</i> | 168 |
| Комплексный подход к очистке почв от органических загрязнителей разных классов <i>Васильева Г.К., Кондрашина В.С., Стрижакова Е.Р.</i> | 170 |
| Накопление ⁹⁰ Sr в травостое низинного луга при проведении агротехнических мероприятий <i>Гешель И.В., Крыленкин Д.В., Курбаков Д.Н.</i> | 174 |
| Изменение свойств почвы и ее плодородия под действием биочара, полученного путем пиролиза осадка сточных вод <i>Даньшина А.В., Стрижакова Е.Р., Васильева Г.К.</i> | 175 |
| Разработка технологии микродозированного внесения микроорганизмов-деструкторов на загрязненную почву и стены зданий при биоремедиации <i>Жариков Г.А., Крайнова О.А., Марченко А.И., Сигаев В.И.</i> | 178 |
| Разработка и токсиколого-гигиеническая оценка микробиологической технологии очистки почв, загрязненных компонентами ракетных топлив <i>Жариков Г.А., Крайнова О.А., Марченко А.И., Сигаев В.И.</i> | 179 |
| Использование натуральных сорбентов для расширения возможностей биоремедиации нефтезагрязненных почв <i>Зиннатина Л.В., Стрижакова Е.Р., Васильева Г.К.</i> | 181 |
| Ризосферные плазмидосодержащие бактерии рода <i>Pseudomonas</i> для био/фиторемедиации загрязненных почв <i>Кочетков В.В., Анохина Т.О., Сиунова Т.В., Сизова О.И., Боронин А.М.</i> | 184 |
| Биопрепараты на основе ризобактерий и гуминовых веществ для фиторемедиации нефтезагрязненных почв <i>Кыдралиева К.А., Муратов В.С., Нишкевич Ю.А., Козлов И.А., Терехова В.А.</i> | 187 |
| Детоксикация микроорганизмами опасного загрязнителя почв – белого фосфора <i>Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Сапармырадов К.А., Минзанова С.Т., Хаяров Х.Р.</i> | 189 |
| Угледсорбционная ремедиация почв, загрязненных пестицидами <i>Мухин В.М.</i> | 192 |
| Углеродородное загрязнение почв и биоремедиация нарушенных территорий в арктической зоне Европейской части России <i>Мязин В.А., Корнейкова М.В., Фокина Н.В.</i> | 193 |
| Реакция проростков овса на внесение биочара в загрязненную тяжёлыми металлами почву <i>Парамонова А.И., Королёв П.С., Кирюшина А.П., Карпунин М.М.</i> | 196 |
| Детоксицирующие свойства гуминовых веществ, гиматомелановых и гуминовых кислот по отношению к тяжелым металлам <i>Переломов Л.В., Сизова О.И., Швыкин А.Ю., Чилачава К.Б., Атрощенко Ю.М.</i> | 199 |
| Влияние загрязнения почв бенз(а)пиреном на содержание полициклических ароматических углеводородов в искусственно загрязненном черноземе обыкновенном <i>Попилешко Я.А., Сушкова С.Н.</i> | 202 |
| Применение новых биопрепаратов для очистки нефтезагрязнённых территорий Приаральского региона Республики Казахстан <i>Пунтус И.Ф., Ахметов Л.И., Фунтикова Т.В., Филонов А.Е.</i> | 203 |
| Аспекты аккумуляции тяжелых металлов у симбиосистемы мутанта гороха посевного <i>Пухальский Я.В., Лоскутов С.И., Азарова Т.С., Шапошников А.И., Белимов А.А.</i> | 206 |
| Оценка экологической токсичности почв при интродукции микодеструкторов полимерных материалов <i>Рычагова А.Г., Пряженникова М.Б., Мокеева В.Л., Ковальчук Ю.Л., Карпов В.А., Терехова В.А.</i> | 209 |
| Восстановление биологической активности загрязненных органофосфонатами почв путем микробной ремедиации <i>Свиридов А.В., Шушкова Т.В., Эпикетов Д.О., Ермакова И.Т., Леонтьевский А.А.</i> | 211 |
| К использованию загрязнённых почвенных экосистем; от диагностирования к терапии и реабилитации <i>Семенов А.М., Глинушкин А.П., Соколов М.С.</i> | 214 |
| Изучение концентраций микроорганизмов-деструкторов в воздухе рабочей зоны при проведении ремедиации зданий и почвенных площадок, загрязненных компонентами ракетного топлива <i>Сигаев В.И., Толчинский А.Д., Успенская С.Н., Звягина Е.В., Жариков Г.А.</i> | 216 |
| Вклад ризосферных бактерий в фиторемедиацию почвы в условиях, моделирующих загрязнение солями мышьяка и никеля <i>Сизова О.И., Сиунова Т.В.</i> | 218 |
| Ремедиация загрязненных сельхозугодий углеродсодержащими наноматериалами, полученными из соломы сельскохозяйственных культур <i>Спирidonov Ю.Я., Карпачев В.В., Мухин В.М., Богданович Н.И., Воропаева Н.Л., Горшков В.И., Горшкова Э.К., Глинушкин А.П.</i> | 220 |

| | |
|---|-----|
| Ремедиация загрязненных сельхозугодий углеродсодержащими наноматериалами при проведении процесса селекции <i>Спиридонов Ю.Я., Карпачев В.В., Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Горшков В.И., Горшкова Э.К., Власова А.Н., Сибирный Д.С., Абубикеров В.А., Глинушкин А.П.</i> | 222 |
| Снижение токсического действия остатков гербицидов в почве с помощью комплексных протравителей <i>Спиридонов Ю.Я., Чичварина О.А., Босак Г.С., Халиков С.С.</i> | 224 |
| Мониторинг накопления приоритетных пау в почвах, подверженных аэротехногенному воздействию предприятия энергетического комплекса <i>Сушкова С. Н., Минкина Т. М., Антоненко Е. М., Дерябкина И. Г., Дудникова Т. С.</i> | 225 |
| Влияние экзогенного органического вещества на подвижность тяжелых металлов при ремедиации загрязненных почв Кольской субарктики <i>Трегубова П.Н., Копчик Г.Н., Корнеечева М.Ю., Степанов А.А.</i> | 227 |
| На пути к получению экологически чистых фотодеструкторов пестицидов на основе природных почвенных гуминовых веществ <i>Трубецкой О.А., Трубецкая О.Е.</i> | 229 |
| Экотоксикологическая оценка наносорбентов Fe ₃ O ₄ /гк с различной предысторией получения <i>Учанов П.В., Кулябко Л.С., Кузнецова Т.О., Парамонова А.И., Кривоцов Г.Г., Кыдралиева К.А.</i> | 230 |
| Биопрепараты и биотехнологии для очистки окружающей среды от нефтяных загрязнений <i>Филонов А.Е., Пунтус И.Ф., Ахметов Л.И., Ветрова А.А., Иванова А.А., Нечаева И.А., Делеган Я.А., Петриков К.В., Фунтикова Т.В., Забелин В.А., Боронин А.М.</i> | 232 |
| Использование перспективных аборигенных штаммов углеводородокисляющих микроорганизмов в процессах биоремедиации загрязненных почв на территории заповедника «Пасвик» <i>Фокина Н.В., Мязин В.А., Корнейкова М.В.</i> | 235 |
| Дегидрогеназная активность нефтезагрязненных почв в процессе их биоремедиации с использованием биосорбентов <i>Хабибуллина Ф.М., Шубаков А.А., Михайлова Е.А.</i> | 237 |
| Альтернативные методы снижения токсического воздействия пестицидов на почву и культурные растения <i>Халиков С.С., Чкаников Н.Д., Спиридонов Ю.Я., Селютин О.Ю., Поляков Н.Э.</i> | 239 |
| Оценка способности древесных растений к фиторемедиации городских почв <i>Хасанова Р.Ф., Семенова И.Н., Рафикова Ю.С., Суюндуков Я.Т.</i> | 242 |
| Потенциал использования ризобактерий для повышения устойчивости растений к токсическому действию кадмия при загрязнении почвы тяжелым металлом <i>Шабаев В.П., Бочарникова Е.А., Остроумов В.Е.</i> | 243 |
| МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАГРЯЗНЁННЫХ ПОЧВ | |
| Оценка буферной способности почвы в отношении цинка с использованием тест-растений <i>Анисимов В.С., Анисимова Л.Н., Фригидова Л.М., Дикарев Д.В., Фригидов Р.А., Корнеев Ю.Н., Санжаров А.И., Арышева С.П.</i> | 245 |
| Оценка фракционно-группового состава цинка в почве при моделируемом загрязнении с использованием комбинированной схемы фракционирования <i>Бурачевская М.В., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Манджиева С.С., Цицуашвили В.С., Барахов А.В.</i> | 246 |
| Использование гуминовых препаратов для очистки почв от нефтяного загрязнения <i>Бурова Е.В., Прохорова Н.В., Потапова И.А.</i> | 249 |
| Устранение ошибок в валовом содержании железа и серы бедлендов, загрязненных сульфидами железа <i>Водяницкий Ю.Н., Минкина Т.М., Кубрин С.П., Линник В.Г.</i> | 250 |
| Содержание тяжелых металлов в почвах широтного отрезка бассейна реки Оки <i>Волокитин М.П., Остроумов В.Е.</i> | 252 |
| Модификация метода последовательного экстрагирования для анализа высокозагрязненной торфяной почвы Мончегорской техногенной пустоши <i>Слуковская М.В., Кременецакая И.П., Дроздобужская С.В., Новиков А.И.</i> | 253 |
| Обеспеченность стандартными образцами методов определения металлов и нефтепродуктов в загрязненных почвах <i>Ступакова Г.А., Игнатьева Е.Э., Щиплецова Т.И., Митрофанов Д.К.</i> | 257 |
| Место и значение токсикологических исследований в диагностике экологического качества почв <i>Терехова В.А., Пукальчик М.А.</i> | 260 |
| Сравнительный анализ методов выделения ооцист <i>t.gondii</i> из образцов почвы <i>Шамаев Н.Д.</i> | 262 |
| АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ | 266 |

**Материалы
Всероссийской научной конференции**

**ХИМИЧЕСКОЕ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ
ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ**

Научное издание

Товарищество научных изданий КМК

Отпечатано в типографии ООО "Галлея-Принт "

Подписано в печать 31.05.2018
Печать цифровая
Формат 60×84 / 8 Усл. печ. л. 31,6 Заказ № 348
Тираж 150 экз.