

ИНСТИТУТ ВОДНЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СО РАН (РОССИЯ, БАРНАУЛ)

ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. В.И. ВЕРНАДСКОГО
РАН (РОССИЯ, МОСКВА)

ИНСТИТУТ ПОЧВОВЕДЕНИЯ И АГРОХИМИИ СО РАН (РОССИЯ, НОВОСИБИРСК)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ (РОССИЯ, ТОМСК)

ГОРНО-АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(РОССИЯ, ГОРНО-АЛТАЙСК)

АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (РОССИЯ,
БАРНАУЛ)

БИОГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА И СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭКОЛОГИИ

(в двух томах)

Т. II

Труды IX Международной биогеохимической школы
(24-28 августа 2015 г., Барнаул)

Барнаул 2015

УДК 550.4

ББК 28.072.8

Б63

Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии (в двух томах)
– Барнаул, 2015. – Т. 2. – 326 с.

ISBN 978-5-904014-66-7

В сборник включены доклады пленарного и секционных заседаний IX Биогеохимической школы-конференции, посвященные вопросам миграции и аккумуляции химических элементов и их соединений в компонентах природных и техногенных ландшафтов – почвах, водах, живых организмах. Рассматриваются физиолого-биогеохимические аспекты метаболизма микроэлементов, источники их поступления в растительные и животные организмы. Обсуждаются проблемы микроэлементозов и способы их коррекции. Освещаются новые методы определения тяжелых металлов в природных объектах, подходы к экологическому нормированию нагрузок на окружающую среду и организации ее мониторинга, а также возможности биоремедиации загрязненных почв.

Для специалистов в области биогеохимии, почвоведения, экологии, медицины и сельского хозяйства.

Редакционная коллегия:

Пузанов А.В., д.б.н.; Безматерных Д.М., к.б.н.; Рождественская Т.А., к.б.н.; Бабошкина С.В., к.б.н.; Трошкин Д.Н., к.ф.-м.н.

*При подготовке материалов к публикации сохранен авторский стиль изложения с минимальными редакционными правками, в основном пунктуации и орфографии.
Ответственность за содержание материалов несут авторы.*

Печатается по решению оргкомитета IX Международной биогеохимической школы и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-05-20553

ISBN 978-5-904014-66-7

© Институт водных и экологических проблем СО РАН, 2015
© Коллектив авторов, 2015

Оглавление

СЕКЦИЯ 4. ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НОРМИРОВАНИЯ НАГРУЗОК ТОКСИКАНТОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ, НОВЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОРГАНИЗАЦИИ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА	8
С.А. Остроумов. Новые факты о биотическом самоочищении воды и нормирование нагрузок токсикантов на водные системы	8
Е.В. Евстафьева, С.А. Карпенко, Г.П. Нараев, Н.А. Сологуб. Расчет и картирование критических нагрузок окислов азота и серы на территории крымского полуострова	11
О.В. Лукашёв, Н.В. Жуковская, В.В. Савченко, Н.Г. Лукашёва, Д.Л. Творонович-Севрук. Оценка загрязнения донных отложений водных объектов г. Минска металлами	15
Е.Н. Чернова, С.И. Коженкова. Расчет пороговых концентраций металлов в организмах- биоиндикаторах из северо-западной части Японского моря	19
Ю.И. Ермохин, А.В. Синдирева. Микроэлементы в биогеохимической цепи почва- растение-животное в условиях Западной Сибири	23
Т.С. Большунова, Л.П. Рихванов. Региональные особенности фоновых районов по данным изучения химического состава эпифитных лишайников	27
Д.В. Юсупов, Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская, А.Р. Ялалтдинова, Ю.А. Карпенко. Элементный состав листвы тополя как индикатор состояния окружающей среды урбанизированных и промышленных районов	32
С.В. Азарова. Опыт применения методов биотестирования для оценки токсичности отходов горнодобывающих предприятий (на примере ОАО "Саянмрамор")	36
И.Ю. Кудреватых. Использование биогеохимических моделей для оценки влияния техногенной эмиссии азота на естественные экосистемы	40
П.П. Кречетов, Т.В. Королева, О.В. Черницова, А.В. Шаропова. Экологическое нормирование воздействия компонентов ракетных топлив на экосистемы Горного Алтая	44
Б.Р. Соктоев, Л.П. Рихванов, Ш.Ж. Арынова, Н.В. Барановская. Районирование территорий и оценка качества питьевых вод по геохимическим показателям в солевых отложениях (накипи)	47
Г.М. Батракова, И.Н. Ташкинова. Оценка результатов геоэкологических обследований загрязненных территорий для Brownfield-проектов	50
А.Р. Ялалтдинова, Н.В. Барановская, Дж. Ким, Л.П. Рихванов. Использование результатов биогеохимического исследования с целью оценки токсичности загрязнения для человека и экосистемы	53
Ш.Ж. Арынова, Л.П. Рихванов. Районирование территории Павлодарской области по геохимическим показателям накипи из питьевых вод	57
И.Н. Ивановская. Экологическое воспитание в процессе образования в современной школе	60
В.В. Ермаков, И.А. Рошина, С.Ф. Тютиков, А.П. Дегтярев, Е.В. Кречетова, Е.А. Карпова, В.Ю. Березкин, В.Н. Данилова, С.Д. Хушвахтова. Уровская эндемия: биогеохимические исследования	62
А.М. Богданова, С.Л. Тымченко, И.А. Евстафьева, Ю.А. Бояринцева, Е.В. Перекотий. Вегето- и кардиоваскулотропное действие химических элементов при их эндогенном содержании в организме спортсменов	66

Н.К. Джабарова, Н.П. Степаненко, У.В. Дозморова, Н.Г. Сидорина, А.А. Коханенко. Использование минеральных природных столовых вод сибиря в лечебно-оздоровительных целях	70
А.Е. Слюсаренко, О.Б. Московчук, Е.В. Евстафьева, К.М. Московчук. Иммунотропная роль некоторых биоэлементов по данным обследования женщин и детей, проживающих на территории Крымского полуострова	74
М.А. Солодухина, Л.А. Михайлова. Эндемии Забайкальского края	78
Т.К. Крупская, С.Н. Анучин, Л.П. Лосева, С.С. Ануфрик, О.С. Циунчик. Новые возможности контроля эндоэкологического статуса детей с особенностями развития, возможные пути коррекции питанием	81
А.О. Ковригин, А.В. Пузанов, А.Ф. Лазарев. Злокачественные новообразования как индикатор медико-экологического неблагополучия территории Локтевского района Алтайского края	84
О.А. Залата. Нейротропная роль некоторых биоэлементов (по данным нейро- и психофизиологического обследования детей и подростков, проживающих на территории Крымского полуострова).....	90
А.О. Ковригин, О.В. Филатова, И.Ю. Воронина, И.П. Павлова. Особенности физиологического развития подростков, проживающих на территории с техногенной нагрузкой	94
С.Ф. Тютиков. Химический элементный состав волосяного покрова животных в диагностике хронических микроэлементозов.....	100
V. Nanev, M. Gabrashanska, I. Vladov, V. Ermakov. Interaction between blood trace elements and haemonchosis in <i>Ovis aries</i>	104
M. Gabrashanska, M. Alexandrov, V. Nanev, I. Vladov, P. Dimitrov, S. Tepavitcharova, D. Rabadjieva, N. Tsocheva-Gaytandzhieva. Biochemical hematological studies in rabbits with calcium phosphate implants	107
В.А. Сафонов. Связь антиоксидантного и микроэлементного статуса крупного рогатого скота	110
С.Ф. Тютиков, В.В. Ермаков, В.Н. Данилова, С.Д. Хушвахтова. Аккумуляция молибдена, меди, вольфрама и рения фракцией ксантинооксидазы молока коров в различных биогеохимических провинциях.....	114
С.С. Шешницан, Н.А. Голубкина, М.В. Капитальчук, Э. Эрденэцогт. Продукты пчеловодства в экологическом мониторинге	119
Е.А. Карпова, Ю.С. Белоусова, Н.Л. Едемская. Влияние монокомпонентного загрязнения почвы соединениями тяжелых металлов на почвенное состояние и накопление растениями других тяжелых металлов (на примере Zn и Cu)	123
В.Ю. Берёзкин, Е.М. Коробова, Л.И. Колмыкова, Н.В. Корсакова, Л.В. Кригман. Оценка обеспеченности йодом агроландшафтов Брянской области.....	127
Т.М. Середин, Л.И. Герасимова, А.Ф. Агафонов, Л.В. Кривенков. Оценка и выделение исходного материала чеснока озимого (<i>allium sativum</i> l.) по уровню накопления микроэлементов	131
Г.А. Соколов, М.В. Рак, С.И. Коврик, Н.Н. Бамбалов. Эффективность применения жидких комплексных гуминовых микроэлементных удобрений «Элегум».....	134

Е.А. Колесникова, Н.В. Барановская, Е.В. Черненькая. Региональные особенности элементного состава надземной части <i>filipendula ulmaria (rosaceae)</i> (юг Сибири).....	139
А.В. Пузанов, С.В. Бабошкина, И.А. Алексеев, А.В. Салтыков. Особенности микроэлементного состава огородных почв и овощных культур населенных пунктов в районе строительства космодрома «Восточный» (бассейн р. Зея, Амурская область).....	143
А.Н. Гундарева, Э.И. Мелякина. Видовые особенности концентрации микроэлементов дикорастущими растениями аридной зоны.....	148
Т.М. Майманова, О.А. Ельчининова, О.В. Кузнецова, М.И. Кайзер. Оценка содержания селена в растительности маральников Горного Алтая	152
СЕКЦИЯ 6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТАХ	154
В.В. Ермаков, В.Н. Данилова, С.Д. Хушвахтова. Применение ВЭЖХ НАМ и ОФА-спектрофлуориметрии для определения биологически активных серосодержащих соединений	154
Л.И. Колмыкова, Е.М. Коробова, Б.Н. Рыженко, В.Ю. Березкин, Е.В. Черкасова, А.Е. Сараева, И.Н. Громяк. Термодинамическое моделирование форм нахождения йода и селена в системе вода-порода и его ландшафтно-геохимическая интерпретация.....	158
Е.М. Коробова, В.М. Шкинев, Л.И. Колмыкова, Е.М. Макарова, И.М. Седых, И.Н. Громяк, Н.В. Корсакова. Изучение форм нахождения и миграции химических элементов в природных водах методом мембранной фильтрации	162
Т.Г. Кузьмина, В.А. Никашина, И.А.Рощина, Т.В.Ромашова. Применение рентгеноспектрального анализа для изучения кинетики сорбции Sr^{+2} на природных клиноптилолитах	166
Ю.Г. Таций, П.С. Федотов, М.С. Ермолин, А.И. Иванеев, В.К. Карандашев. Оценка состава и свойств пыли в зоне воздействия Карабашского медеплавильного комбината.....	170
А.В. Соколова, М.П. Патапович, Ж.И. Булойчик, А.А. Минько, А.П. Зажогин. Разработка методики определения послыйного содержания элементов в растительных объектах методом лазерного спектрального анализа.....	175
Т.И. Сиромля. Фракционный состав соединений химических элементов в дерново-подзолистых и серых лесных почвах Приобского плато.....	178
Т.И. Сиромля, М.А. Мяделец. Формы соединений химических элементов в лекарственных растениях	182
Т.М. Минкина, М.В. Бурачевская, С.С. Манджиева, Е.Г. Куксова, М.Н. Козлова, И.В. Замулина. Оценка состава соединений Cu, Pb И Zn в черноземах обыкновенных при техногенном загрязнении на основе разных методов их фракционирования	186
С.Н. Сушкова, И.Г. Тюрина, Т.М. Минкина, О.В. Болотова, А.В. Гимп, А.С. Саламова. Экспресс-метод извлечения полициклических ароматических углеводородов из растений	190
Т.В. Бауэр, Т.М. Минкина, С.С. Манджиева, М.Ю. Зуева. Механизмы трансформации соединений свинца при поступлении его в почву.....	194
М.П. Оношко. Многоцелевое геохимическое картографирование 30-км зоны влияния Островецкой АЭС.....	198
Т.С. Папина, А.Н. Эйрих, Н.С. Малыгина, Т.Н. Усков. Анализ изотопов кислорода и дейтерия в атмосферных осадках г. Барнаула	203

Ж.К. Шоманова, Р.З. Сафаров, Ю.Г. Носенко. Исследование состава золошламовых отходов аксуского завода ферросплавов для утилизации с получением катализаторов...	205
Ж.К. Шоманова, Р.З. Сафаров, Ю.Г. Носенко. Исследование состава катализатора полученного в результате утилизации отходов Аксуского завода ферросплавов	209
Ю.С. Подковырина, Д.Г. Невидомская, Т.Н. Минкина, А.В. Солдатов. Современные спектральные методы в изучении гуминовых кислот разного генезиса	213
А.Н. Эйрих, Т.Г. Серых, Т.С. Папина. Аналитические методы анализа микроэлементов в питьевой и природной воде.....	217
Т. В. Носкова. Оценка влияния поверхностного стока на качество воды реки Барнаулка	220
Л.Б. Исаченкова, Е.В. Терская. Использование ландшафтно-геохимических методов на полевой практике по почвоведению	222
СЕКЦИЯ 7. БИОГЕОХИМИЯ ПОЧВ. ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЕКУЛЬТИВАЦИИ И ФИТОРЕМЕДИАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ АНТРОПОГЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ	225
В.Н. Данилова, Е.С. Торопченлова, В.В. Ермаков, А.А. Жалилова. Биогенная миграция рения в рудных ландшафтах	225
Г.В. Мотузова, Е.А. Карпова, Н.Ю. Барсова. Роль почв в формировании экологической устойчивости биосферы к загрязнению тяжелыми металлами	229
Л.Н. Белан, З.К. Амирова, Л.Р. Шамсутдинова. Стойкие органические загрязнители в городских почвах	231
В.С. Безель, Т.В. Жуйкова, В.А. Гордеева. Роль травянистых фитоценозов в формировании биогенного обмена при химическом загрязнении среды.....	235
Г.К. Васильева, В.С. Кондрашина, Л.В. Зиннатшина, А.В. Слюсаревский, Е.Р. Стрижакова. Роль сорбентов и мелиорантов при биоремедиации почв, загрязненных органическими химикатами.....	238
В.С. Артамонова. О токсобности почвенных бактерий и пресноводных растений в техногенно загрязненных талых водах и почвах	242
Н.В. Ковальчук, С.Н. Анучин, С.С. Ануфрик. Оценка содержания тяжелых металлов в почвенно-растительном покрове городской среды (на примере г. Гродно).....	250
Н.Е. Кошелева. Микроэлементный состав городских растений: динамика накопления, видовые различия, распределение по органам.....	254
Е.В. Дабах, А.П. Кислицына, Г.Я. Кантор. Использование потенциала почв для очистки загрязненных соединениями азота вод	259
С.Н. Сушкова, И.Г. Тюрина, О.В. Болотова, Т.М. Минкина, А.В. Гимп, А.С. Саламова, В.И. Монжоло. Содержание и особенности накопления бенз(а)пирена в черноземных почвах под влиянием многолетнего техногенного загрязнения	261
Л. Б. Холопова, В.Н. Второва. Микроэлементный состав гумусового горизонта дерново-подзолистых почв южной тайги	265
И.П. Кременецкая, Л.А. Иванова, З.И. Слуковский, М.В. Слуковская, С.В. Дрогобужская, Т.Т. Горбачева. Влияние фитореабилитации с применением мелиорантов на химические характеристики техногенного грунта	269
М.А. Мяделец, Т.И. Сиромля, А.С. Черевко. Характеристика элементного состава <i>achillea millefolium l.</i> антропогенных экосистем г. Новосибирска.....	273

И.П. Капитальчук, Т.Л. Шешнищан. Биогеохимические особенности распространения <i>Cu</i> , <i>Zn</i> , <i>Mn</i> , <i>Mo</i> в почвах долины Днестра: состояние и перспективы исследования	277
Г.С. Макунина. Проблема рекультивации и фитомелиорации Карабашской техногенной аномалии	281
А.Н. Нурекенова, А.К. Сапакова. Содержание подвижных форм тяжелых металлов в почвах поймы реки Иртыш в пределах Восточно-Казахстанской области	285
В.А. Чаплыгин, Т.М. Минкина, С.С. Манджиева, Л.Ю. Маштыкова, О.Г. Назаренко, Е.А. Колина. Закономерности поступления микроэлементов в естественную травянистую растительности Нижнего Дона	288
Б.М. Дженбаев, Т.Н. Жумалиев. Современное состояние почвенного покрова урановой природно-техногенной провинции Мин-Куш	292
С.А. Шевченко, А.И. Шевченко. Содержание селена и йода в почвах Кемеровской области	297
Г.Н. Шигабаева. Оценка валового содержания ртути, свинца, кадмия в почвах города Тюмени	300
А.В. Тарабара, Д.Ф. Жданов, Г.М. Батракова. Экологическое сопровождение ликвидации опасных производственных объектов	303
И.А. Архипов, Н.В. Ларикова, Ю.В. Робертус, Р.В. Любимов. Состояние поверхностных вод в зоне воздействия техногенно-минеральных образований (на примере ЗИФ рудника «Веселый»)	307
СЕКЦИЯ 8. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АРКТИКИ	312
Т.И. Моисеенко, М.М. Базова. Долговременные тенденции изменения основных показателей химического состава вод малых озер Кольского севера в ответ на снижение выпадения кислотообразующих веществ	312
Е.В. Яковлева, Д.Н. Габов. Особенности накопления полиаренов растениями тундровой зоны: поверхностное загрязнение и биоаккумуляция	316
М. А. Мяделец, Ю.В. Ермолов, М. Г. Бондарь, Л.А. Колпачиков. Специфика природно-техногенных условий обитания и накопление зольных элементов в организме <i>lagopus lagopus</i> вблизи г. Норильска	320
П.В. Кочкарев. Динамика микроэлементного состава в органах и тканях дикого северного оленя во время сезонных миграций на Таймыре	324

СЕКЦИЯ 4. ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НОРМИРОВАНИЯ НАГРУЗОК ТОКСИКАНТОВ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ, НОВЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОРГАНИЗАЦИИ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

УДК 574.6:574.635:602.7:626.80

С.А. Остроумов

НОВЫЕ ФАКТЫ О БИОТИЧЕСКОМ САМООЧИЩЕНИИ ВОДЫ И НОРМИРОВАНИЕ НАГРУЗОК ТОКСИКАНТОВ НА ВОДНЫЕ СИСТЕМЫ

S.A. Ostroumov

NEW FACTS ON BIOTIC SELF-PURIFICATION OF WATER AND REGULATION OF TOXICANT LOADS ON WATER SYSTEMS

МГУ им. М.В. Ломоносова, биологический факультет, Москва

Аннотация. Ранее автор разработал теорию мультифункциональной роли водных организмов в улучшении качества воды и ее самоочищении. Эта теория подчеркнула роль биологических факторов и процессов в улучшении качества воды, и предсказала, что будут обнаружены новые факты об этом. Действительно, недавно были получены новые данные – например, о биосорбции экотоксикантов, что ведет к очищению водной среды. Кроме того, были получены новые данные о положительной роли водной растительности в очистке воды. Для использования водных растений в фитотехнологии для улучшения качества воды, необходимо определить приемлемые нагрузки химических загрязнителей на водные системы с водными растениями. Краткий анализ наших последних работ в этом направлении представлен в данной публикации.

Abstract. Previously, the author developed a qualitative theory of multifunctional role of aquatic organisms in improving water quality and water self-purification. This theory underlined the role of a diversity of biological factors and processes in improving water quality, and predicted discovery of new facts. Recently new facts on the role of biosorption of ecotoxicants were found. In addition, new data on the positive role of aquatic vegetation in water purification were obtained. To use the aquatic macrophytes in phytotechnology for water quality improvement, it is necessary to determine the acceptable loads of chemical pollutants on water systems with aquatic plants. The paper presents a brief analysis of our recent works.

В цикле статей разработана теория самоочищения воды под воздействием обитающих в воде организмов (например [1, 2]).

Частью этой теории является идентификация, упорядочение и сведение в единый список основных процессов и факторов, ведущих к самоочищению воды. Этот список насчитывает более 20 позиций. Среди них, в ряду прочих, сорбция организмами и донными осадками загрязняющих веществ. Этот пункт теории получил новые подтверждения в экспериментальных работах автора и других исследователей. Подробнее о сорбции токсичных химических элементов биомассой и биогенными материалами, включая детрит и органическое вещество донных осадков – см. публикации этого научного форума [3, 4].

Указанная теория самоочищения воды четко обозначает роль многих групп организмов, в том числе водных растений. Фактически эта теория предсказывает появление новых данных о роли водных растений в очищении водной среды и улучшении качества воды. После формирования этой теории были получены новые факты в этом направлении. Отметим некоторые из них.

Установлены новые факты о снижении концентрации тяжелых металлов в воде под воздействием водных растений [5-7].

Установлены также факты снижения содержания в воде синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ), вызванное водными макрофитами [8-9].

Позитивная роль водных растений в очищении воды подчеркивает перспективность фитотехнологий при решении практических задач улучшения качества воды.

Использование фитотехнологий на практике ставит задачу разработки удобной методики для определения допустимой нагрузки экотоксикантов на водную систему с макрофитами. Ранее эта задача не была решена. С целью решения этой проблемы был разработан новый (и в данный момент времени единственный) метод определения нагрузок экотоксикантов на водные растения [10-17].

В рамках последнего направления исследований были установлены новые факты о диапазоне толерантности водных растений для загрязняющих веществ (на примере ПАВ), что служит вкладом в научные основы инновационной технологии очищения воды с помощью растений. Использован разработанный авторами новый метод рекуррентных добавок ксенобиотиков для изучения диапазона устойчивости растений, потенциально перспективных для фиторемедиации загрязненных водных систем. Метод апробирован на пяти видах водных макрофитов (*Elodea canadensis* Michx., *Potamogeton crispus* L., *Najas guadelupensis* L., *Fontinalis antipyretica* L., макрофите OST-1). В микрокосмы с этими растениями добавляли додецилсульфат натрия (ДСН) и синтетическое моющее средство (СМС) «Аист-Универсал» [12]. В условиях проведенных опытов максимальная нагрузка ДСН для макрофита OST-1 составляла 460,0 мг/л, при этом время инкубации составляло 213 суток. Максимальная допустимая нагрузка СМС для этого макрофита – 1687,5 мг/л, при инкубации в течение 314 суток. Количественные характеристики допустимой нагрузки этого вещества были установлены и для других вышеуказанных видов водных растений [12].

Дополнительные примеры практического использования вышеупомянутой теории биологического самоочищения воды приведены, анализируются и обсуждаются в книгах [18-20].

Синтетические моющие средства содержатся в муниципальных и иных сточных водах, что делает необходимым разработку нормативов на допустимое содержание этих веществ в загрязненных водах в случае их поступления на технические устройства для очищения воды с использованием фитотехнологии. Полученные в наших работах факты будут полезны для разработки таких нормативов.

Предложенная нами методика определения допустимых нагрузок загрязняющих воду веществ при использовании фитотехнологии очищения воды могут быть применены для многих видов химических поллютантов, загрязняющих водную среду.

Благодарность. Автор благодарит С.В.Котелевцева, В.В.Ермакова и других коллег за обсуждение, Т.В.Шестакову, Е.А.Соломонову, Е.В. Лазареву и других соавторов за участие в ряде опытов, описанных в цитируемых публикациях.

Литература

1. Остроумов С. А. О биотическом самоочищении водных экосистем. Элементы теории // Доклады академии наук (ДАН). 2004. т. 396. № С. 136-141.
2. Ostroumov S.A. Polyfunctional role of biodiversity in processes leading to water purification: current conceptualizations and concluding remarks. // *Hydrobiologia*, 2002, 469: 203-204. Available from: https://www.researchgate.net/publication/200582742_Polyfunctional_role_of_biodiversity_in_processes_leading_to_water_purification_current_conceptualizations_and_concluding_remarks [accessed Jun 19, 2015].
3. Остроумов С. А. Новые экспериментальные данные о взаимодействии химических элементов с образцами биогенного материала (в трудах этой конференции, IX Международная биогеохимическая школа «БИОГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА И СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭКОЛОГИИ»).
4. Остроумов С. А. Детализация концепций В.И. Вернадского о роли живого вещества в биогеохимии биосферы (в трудах этой конференции, IX Международная биогеохимическая школа «Биогеохимия техногенеза и современные проблемы геохимической экологии»).

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

5. Ostroumov S. A., Shestakova T. V. Decreasing the measurable concentrations of Cu, Zn, Cd, and Pb in the water of the experimental systems containing *Ceratophyllum demersum* : The phytoremediation potential // *Doklady Biological Sciences*. 2009, Volume 428, No. 1, pp 444-447.
6. 6. Остроумов С.А., Котелевцев С.В., Шестакова Т.В., Колотилова Н.Н., Поклонов В.А., Соломонова Е.А. Новое о фиторемедиационном потенциале: ускорение снижения концентраций тяжелых металлов (Pb, Cd, Zn, Cu) в воде в присутствии элодеи // *Экологическая химия*, 2009. том 18, № 2, с. 111-119.
7. 7. Остроумов С.А., Шестакова Т.В., Котелевцев С.В., Соломонова Е.А., Головня Е.Г., Поклонов В.А. Присутствие макрофитов в водной системе ускоряет снижение концентраций меди, свинца и других тяжелых металлов в воде // *Водное хозяйство России*, 2009. № 2, с. 58-67.
8. Lazareva E. V., Ostroumov S. A. Accelerated decrease in surfactant concentration in the water of a microcosm in the presence of plants: innovations for phytotechnology. - *Doklady Biological Sciences*, 2009, Vol. 425, pp. 180–182. DOI:10.1134/S0012496609020276 ; Available from: https://www.researchgate.net/publication/225149600_Accelerated_decrease_in_surfactant_concentration_in_the_water_of_a_microcosm_in_the_presence_of_plants_Innovations_for_phytotechnology [accessed Jun 19, 2015].
9. 9. Остроумов С.А., Лазарева Е.В., Соломонова Е.А. Влияние макрофитов на поверхностное натяжение воды, содержащей додецилсульфат натрия: поиск фитотехнологий очищения воды // *Экологическая химия*, 2009. том 18, № 1, с. 41-45
10. 10. Соломонова Е.А., Остроумов С.А. Оценка допустимых нагрузок загрязняющих веществ на макрофиты в водной среде с использованием метода рекуррентных добавок // *Водное хозяйство России*, 2014. № 2, с. 88-101
11. Остроумов С.А., Соломонова Е.А. К разработке научных основ фиторемедиации и фитоочистки вод: новый метод определения допустимых нагрузок загрязняющих веществ на систему с макрофитами // *Проблемы биогеохимии и геохимической экологии*, 2012. № 1 (18), с. 27-36.
12. 12. Остроумов С.А., Соломонова Е.А. Взаимодействие загрязняющих воду веществ с макрофитами: метод определения допустимых нагрузок // *Вода: химия и экология*, 2012 № 10, с. 53-60.
13. 13. Остроумов С.А., Соломонова Е.А. Исследование взаимодействия додецилсульфата натрия с водными макрофитами в экспериментальных условиях // *Токсикологический вестник*, 2008. № 4, с. 21-26.
14. Остроумов С.А., Соломонова Е.А. Изучение толерантности макрофита *Najas* sp. при воздействии додецилсульфата натрия в условиях рекуррентных добавок в течение периода времени более двух месяцев // *Ecological Studies, Hazards, Solutions*, 2006, том 11, с. 86-87.
15. 15. Остроумов С.А., Соломонова Е.А. Изучение фиторемедиационного потенциала водных растений // *Экология окружающей среды и безопасность жизнедеятельности*, 2006, том 6, с. 63-68.
16. 16. Остроумов С.А., Соломонова Е.А. К разработке гидробиологических вопросов фиторемедиации: взаимодействие трех видов макрофитов с додецилсульфатом натрия // *Вода и экология*, 2006, № 3, с. 45-49.
17. Соломонова Е.А., Остроумов С.А. Разработка фитотехнологий снижения загрязнения водной среды // *Ecological Studies, Hazards, Solutions*, 2006 том 11, с. 94-99.
18. Остроумов С.А. Гидробионты в самоочищении вод и биогенной миграции элементов. — Москва, МАКС-Пресс, 2008. 200 с.
19. Остроумов С.А. Биотический механизм самоочищения пресных и морских вод: элементы теории и приложения. Москва, МАКС-Пресс, 2004. 92 стр.
20. Остроумов С. А. Загрязнение, самоочищение и восстановление водных экосистем. Москва, МАКС Пресс, 2005. 100 с.

УДК: 504.75 (477)

Е.В. Евстафьева¹, С.А. Карпенко², Г.П. Нараев³, Н.А. Сологуб³
РАСЧЕТ И КАРТИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ НАГРУЗОК ОКИСЛОВ
АЗОТА И СЕРЫ НА ТЕРРИТОРИИ КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА

E.V. Evstafyeva, Karpenko S.A., Naraev G.P., Sologub N.A.
CALCULATION AND MAPPING OF CRITICAL LOADS OF NITROGEN
AND SULFUR OXIDES FOR THE CRIMEA TERRITORY

¹Отдел экологических рисков Центральной научно-исследовательской лаборатории Медицинской Академии «Крымский государственный медицинский университет имени С.И.Георгиевского», Учебно-научный центр Республики Крым по экологии и природным ресурсам; ²Центр технологий устойчивого развития Таврической Академии Крымского Федерального Университета им.В.И. Вернадского; ³Министерство экологии и природных ресурсов Республики Крым. E-mail: e.evstafeva@mail.ru

Аннотация. В соответствии с методическими рекомендациями Конвенции о трансграничных переносах атмосферных загрязнителей на дальние расстояния (LRTAP) в качестве экологического норматива допустимого уровня воздействия загрязняющих веществ на разные типы экосистем используют критические нагрузки, позволяющие учитывать их природное разнообразие и устойчивость к техногенному воздействию. В статье приводятся первые результаты расчета критических нагрузок кислотообразующих соединений (кислотности) для лесных экосистем на территории крымского полуострова.

Abstract. In line with methodic recommendations of the Long-Range Transboundary Air Pollution Convention (LRTAP), the critical loads are used as an ecological parameter of acceptable impact on different types of ecosystems. The loads make it possible to take into account the natural diversity of ecosystems and their resistance to technogeneus effects. The paper presents the first results of critical loads calculation of acid-forming compounds (acidity) for the forest ecosystems of the Crimea.

Ключевые слова: критические нагрузки, лесные экосистемы, окислы азота и серы

Введение

Экологическое нормирование с его направленностью на разработку экологических нормативов в настоящее время противопоставляется традиционному гигиеническому нормированию. И то, и другое направлено на регламентацию воздействия факторов среды, преимущественно химического загрязнения, однако масштаб мероприятий с целью ограничения вредного влияния и объект этого влияния различаются. В первом случае необходимость такого ограничения первоначально возникает в связи с наличием источников интенсивного химического загрязнения, чаще всего антропогенных, в окружающей среде; во втором случае – преимущественно по причине более локального воздействия факторов производственной среды.

При экологическом нормировании в качестве объекта воздействия рассматриваются различные компоненты биосферы и типы экосистем, при этом само воздействие является следствием глобальной или региональной трансформации биосферы, имеющей на определенных территориальных комплексах свои как природные, так и техногенные особенности. Несмотря на то обстоятельство, что экологическое нормирование, по мнению некоторых авторов, не столь уж ново и является составной частью природопользования [6], его практическая реализация не соответствует теоретическому осмыслению необходимости применения этого подхода в регламентации взаимодействия человеческого общества с природой.

Тем не менее, в Российской Федерации экологическому нормированию уделялось больше внимания, чем в странах постсоветского пространства, что нашло отражение как в научных публикациях [5], так и в концептуальных разработках [7]. В то же время в других государствах СНГ, в частности, в Украине, несмотря на формальное участие в Конвенции о трансграничных переносах атмосферных загрязнителей на дальние расстояния (LRTAP), разрабатывающей и внедряющей такие экологические нормативы в практику

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

экологического нормирования, подобные работы на государственном уровне не поддерживались. Однако инициативной группой крымских ученых при непосредственном участии Республиканского комитета по охране окружающей среды Автономной республики Крым европейские методики расчета критических нагрузок и определение их превышений было начато для территории крымского полуострова. В течение 7 лет были рассчитаны и картированы критические нагрузки (КН) для некоторых тяжелых металлов [2] и окислов азота и серы [3] в масштабе 50x50 км. Данный масштаб не позволяет учитывать высокого экосистемного разнообразия территории крымского полуострова, и полученные результаты являлись скорее апробацией данных подходов, чем полезным в практическом отношении опытом для дальнейшего использования полученных величин в практике экологического нормирования на полуострове. С целью более детального учета природной устойчивости экосистем к загрязнителю были выполнены расчеты для сетки масштабом 5x5 км по методикам Конвенции LRTAP [1], которые и представлены в данной работе для эвтрофикации и кислотности.

Материалы и методы

К числу приоритетных атмосферных загрязнителей относят кислотообразующие соединения, целью расчета величин критических нагрузок для которых (КН кислотности) является количественная оценка потенциала экосистем в отношении нейтрализации кислотной составляющей атмосферных выпадений. Основным компонентом атмосферных выпадений, вносящим наибольшим вклад в суммарную кислотность осадков, вносят окислы серы, для которых рассчитывают критическую нагрузку максимальной серы (КН(S)_{max}). Другим компонентом являются окислы азота, вклад которых в общую кислотность влияет на величину допустимой нагрузки для серы. Определение КН для соединений азота важно и для решения проблемы нарушения баланса азота в естественных и полустественных экосистемах во всем мире и, в особенности, в Центральной и Западной Европе, характеризующейся высоким атмосферным выпадением этого элемента [5].

Величина КН зависит от баланса химически активных протонов и катионов в природных системах, поэтому базовый алгоритм расчета величин КН S выглядит следующим образом: $КН(S)_{max} = BC_{dep} + BC_w - Cl_{dep} - BC_{upt} - ANC_{le(crit)}$, где $Cl_{max}(S)$ – максимальные критические нагрузки серы; BC_{dep} – поступление в экосистему основных катионов (Ca+Mg+K+Na), г-экв/га/год; BC_w – внутрипочвенное выветривание основных катионов; Cl_{dep} – поступление анионов Cl с атмосферными выпадениями; BC_{upt} – поглощение основных катионов растительной биомассой, г-экв/га/год; $ANC_{le(crit)}$ – критическое вымывание щелочности, или выщелачивание кислотонейтрализующей способности, которое определяли следующим образом:

$$ANC_{le(crit)} = -Q([H]_{crit} + K_{gibb}[H]^3_{crit}), \text{ где}$$

Q – средний годовой объем влаги, просачивающейся через верхний почвенный слой осадков, м³/га/год.

$[H]_{crit}$ – критическая концентрация протонов (=0,1 экв. м⁻³, что соответствует pH 4,0),

K_{gibb} – гиббситовый коэффициент, м⁶/г-экв² (=300) (UBA 1996).

При этом критическую нагрузку для кислотности КН(A) определяли как разность $BC_w - ANC_{le,crit}$.

Для соединений азота рассчитывали несколько видов критических нагрузок: минимальную нагрузку (КН (N)_{min}), максимальную нагрузку (КН (N)_{max}), нагрузку по питательному азоту (N_{nut}). Они характеризуют наименьший уровень поступления азота, обеспечивающий сохранение продуктивности рассматриваемых экосистем, максимальный уровень поступления окислов азота, при котором не происходит падения уровня кислотности ниже критического уровня при сохраненном для биоты питательном режиме почв; поступление азота в количестве, не вызывающем его избытка в экосистемах (эвтрофирование) соответственно.

$$КН(N)_{min} = N_u + N_i;$$

$$\begin{aligned} \text{КН (N)}_{\max} &= \text{КН (N)}_{\min} + \text{КН(S)}_{\max} / (1 - f_{\text{de}}); \\ &\quad \lambda \\ &= N_i + N_{u+} \frac{\text{КН}_{\text{nut}}(\text{N}) \cdot \frac{le(\text{acc})}{I}}{-f_{\text{de}}} \end{aligned}$$

N_i – долгосрочная иммобилизация почвенного азота, г-экв/га/год; f_{de} (denitrification fraction) – доля денитрификации как функция дренажа почвы, – величина, связанная с типом почвы и принимаемая равной 0,1 для почв легкого гранулометрического состава без процессов оглеения, 0,5 – для песчаных оглееных почв, 0,7 – для почв тяжелого гранулометрического состава, 0,8 – для торфяных; $N_{le(\text{acc})}$ – допустимое выщелачивание азота.

На основе данных о почвах и землепользовании с учетом таких показателей, как температура, количество осадков, выпадения основных катионов и др. иммобилизация азота составляла 71,4 г-экв/га/год. При содержании глины 10,5% f_{de} принимался равным 0,1, а при содержании глины 32,5% – 0,7 г-экв/га/год. При этом критические концентрации азота для хвойных, смешанных и лиственных лесов составили 0,0143, 0,02095 и 0,0276 (г-экв м⁻³) соответственно.

Результаты исследования

Произведенные по приведенным выше формулам расчеты критических нагрузок для лесных экосистем Крыма картированы в масштабе 5x5 км². Рассчитанные величины были градуированы на 3 категории:

КН (S)_{max}: 700-1000, 1001-1500 и > 1500 г-экв/га/год;

КН (N)_{min}: <400, 400-500, >500 г-экв/га/год;

КН (N)_{max}: <400, 400-500, >500 г-экв/га/год;

КН_{nut}(N): <400, 400-500, >500 г-экв/га/год;

Сравнение полученных величин с имеющимися данными по близким европейским территориям показало как сходство, так и существенные различия для некоторых из рассчитываемых критических нагрузок. Так, минимальные значения КН (N)_{min} и питательного азота КН_{nut}(N) были одного порядка, а максимальные критические нагрузки серы КН (S)_{max} и азота КН (N)_{max} существенно различались для территории Болгарии с полученными нами величинами. В то время же для территории Польши все критические нагрузки имели сходные величины [8].

Следует отметить, что определение критических нагрузок и баланса азота является очень важным в крымском регионе, поскольку он представляет собой одновременно и рекреационную, и туристическую, и сельскохозяйственную и промышленную (главным образом северный Крым) территории. Последняя вмещает в себя несколько энергоемких предприятий, деятельность которых сопровождается выбросами в атмосферу большого количества загрязнителей, включая, прежде всего, окислы азота и серы. Значительная часть атмосферного загрязнения представлена выбросами многочисленных теплоэлектростанций.

Крымский полуостров является территорией с высоким географическим разнообразием природных и антропогенных условий. Здесь имеется порядка 400 типов почв, и опыт экологического нормирования в этом регионе может быть полезен и для других территорий.

Литература

1. UBA (2004). Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends. Umweltbundesamt Texte 52/04, Berlin. www.icpmapping.org
2. Evstafyeva E., Ovsiyannikova N., Gluchenko I., Karpenko S. Calculation and mapping of critical loads of heavy metals for agricultural areas in the Crimea // Forest Snow and Landscape Research, part II.- 2006.-Vol.80, Issue 3. P.387-393.

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

3. E. Evstafyeva, N. Sologub S.T ymchenko O. Startseva. Nitrogen balance in the Crimea region of Ukraine: status of the problem and first steps. Ammonia workshop 2012 S.-Peterburg Abating ammonia emissions in the UNECE and EECCA region // RIVM Report 680181001/2014. P.207-212.
4. Critical Loads of Nitrogen and Dynamic Modelling. CCE Progress Report. – Netherlands Environmental Assessment Agency. 2010. 130 p.
5. Башкин В.Н., Припутина И.В. Управление экологическими рисками при эмиссии поллютантов. М.: Газпром ВНИИГаз. 2010. 186 с.
6. Воробейчик Е.Л. Экологическое нормирование токсических нагрузок на наземные экосистемы. Дис...д.б.н. – Екатеринбург, 2004. – 362 с.
7. Концепции экологического нормирования в Российской Федерации // Экологическая экспертиза. М. 2000. Вып. 5. С.68-76.
8. Modelling Critical Thresholds and Temporal Changes of Geochemistry and Vegetation Diversity:CCE Status Report. 2011. 186 p.

УДК 550.4:551.3(476)

**О.В. Лукашѐв¹, Н.В. Жуковская¹, В.В. Савченко², Н.Г. Лукашѐва¹,
Д.Л. Творонович-Севрук¹**

**ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ г. МИНСКА МЕТАЛЛАМИ**

**O.V. Lukashev, N.V. Zhukovskaya, V.V. Savchenko, N.G. Lukasheva,
D.L. Tvoronovich-Sevruk
EVALUATION OF METAL CONTAMINATION IN MINSK RIVER
BOTTOM SEDIMENTS**

Белорусский государственный университет¹, ОАО «Белгорхимпром»²
E-mail: oleg_lukashev@yahoo.com

Аннотация. Дана оценка современного уровня загрязнения донных отложений водотоков г. Минска. Показана информативность использования коэффициентов Cr/Fe, Ni/Fe. Выполнена классификация участков опробования по степени загрязнения и спектру металлов-загрязнителей.

Abstract. The article presents the estimate of metal contamination in Minsk river bottom sediments. The efficiency of coefficients Cr/Fe, Ni/Fe applied in evaluation of metal contamination is shown. The authors have classified the sampling sites by their pollution and contaminants spectrum.

Целью настоящего исследования является оценка степени загрязнения химическими элементами-металлами донных отложений водотоков г. Минска, являющегося крупнейшим промышленным центром Беларуси. В основу работы положены результаты соответствующих геохимических исследований, проведенных в 2011–2014 гг.

Анализ валового содержания химических элементов выполнялся эмиссионным спектральным методом на приборе PGS-2 по методике [1]. Статистическая обработка данных включала в себя: оценку распределения переменных с помощью гистограмм, вероятностных графиков и критериев согласия (Колмогорова-Смирнова, Шапиро-Уилка), вычисление дескриптивных статистик, кластерный анализ. Последний выполнялся методом иерархической агломеративной кластеризации. В качестве меры сходства использовалось евклидово расстояние по стандартизированным данным. Расчеты проводились с помощью пакетов программ MS Excel, Statistica 8.

Для эколого-геохимической оценки состояния донных осадков использовались: фактическое содержание химических элементов, коэффициент концентрации (K_k), представляющий собой отношение концентрации элемента в объекте к его фоновому значению, а также отношение содержания элемента в исследованном объекте к ПДК/ОДК [2]. В качестве «фоновых» территорий изучены Березинский биосферный заповедник, Национальный парк «Нарочанский», участок р. Свислочь ниже Осиповичского водохранилища (участок д. Липень–д. Устиж) и др.

Среднее содержание и пределы вариации химических элементов в донных отложениях водотоков г. Минска представлены в таблице 1. Полученные средние показатели следует сравнить с соответствующими данными для других населенных пунктов республики (всего 30 населенных пунктов, характеризующихся сочетанием промышленных предприятий различных типов и расположенных рядом речных систем). В настоящее время в среднем, при всем своем «техногенном потенциале» Минск отличается от других населенных пунктов Беларуси по загрязнению донных отложений только в отношении Be, V, Cr, Ni и Cu.

По сравнению с фоновыми территориями загрязнение явно выражено лишь в отношении Cr и Cu ($K_k = 2$).

Для более точной оценки степени техногенного загрязнения были использованы отношения Cr/Fe, Ni/Fe [3, 4]. Установлена существенная загрязненность донных отложений водотоков г. Минска Cr и Ni. Из данных табл. 2 и рис. 1 следует, что донные

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга
отложения г. Минска по нормализованным данным в среднем в 4,7 раза загрязнены Cr и 3,6 раза Ni по сравнению с донными отложениями рек Березинского биосферного заповедника. Прочие города в среднем загрязнены в значительно меньшей степени.

Таблица 1

Содержание металлов в донных отложениях водотоков г. Минска, мг/кг сухого вещества

Элемент	г. Минск (n = 49)		НП (n = 98)	Фон (n = 58)	K _к
	\bar{x}	Min-max			
Be	0,89	н.о.-1,72	0,50	0,79	1,13
Ti	904	248-3017	917	1 021	0,88
V	25,9	2,5-53,6	13,9	19	1,36
Cr	33,3	9,74-1 341	13,8	16,7	2,0
Mn	345	117-1 811	291	384	0,90
Fe, %	0,86	0,34-3,85	1,03	1,21	0,71
Co	5,38	н.о.-22,9	5,16	6,11	0,88
Ni	19,9	9,90-382	12,1	14,8	1,34
Cu	28,5	6,97-163	20,6	14,1	2,0
Zn	164	н.о.-757	173	-	-
Sr	195	н.о.-345	98,9	150	1,3
Y	11,4	2,0-36,2	9,63	11,7	0,97
Zr	320	99-738	247	364	0,88
Nb	4,97	н.о.-29,9	4,94	6,08	0,82
Ba	394	247-862	333	466	0,85
Yb	0,99	н.о.-3,62	0,98	1,18	0,84
Pb	19,2	9,6-81,4	18,3	16,0	1,2

Примечание: НП – населенные пункты без г. Минска

Таблица 2

Отношение Cr/Fe, Ni/Fe в донных отложениях изученных водотоков Беларуси, г/10 000 г

Территория	Cr/Fe		Ni/Fe	
	x	Min-max	x	Min-max
Березинский биосферный заповедник	9,0	4,2-91,7	10,0	4,8-55,0
г. Минск	42,0	10,0-162	36,0	6,1-320
Населенные пункты (без г. Минска)	23,0	1,7-161	14,9	3,1-52,1

Типизация донных отложений (пунктов опробования донных отложений) г. Минска по концентрации химических элементов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Y, Zr, Ba, Yb, Pb) была выполнена с помощью иерархического кластерного анализа. Последний позволяет наглядно представить сходство или различие объектов, исходя из рассматриваемого набора переменных. Все пункты опробования разделились на две существенно различающиеся группы А и В (рис. 2).

Группа А объединяет участки отбора с аномальными значениями ряда химических элементов, которые, в свою очередь, можно разделить на четыре подгруппы по степени загрязнения и спектру загрязняющих металлов. Так подгруппа А4 состоит из трех участков, выделяющихся, прежде всего, концентрацией Cr ($K_k = 7,2-17,0$) и Pb ($K_k > 3$).

Из других элементов коэффициенты концентрации больше 2 имеют V, Fe и Cu. Подгруппа А3 состоит из одного участка, где обнаружено «ураганное» содержание хрома (1 341 мг/кг). Подгруппа А2 объединяет два близко расположенных участка опробования донных отложений в центре города вблизи выхода ливневой канализации РУП «Станкостроительный завод им. С. М. Кирова». Здесь наблюдается максимальное содержание Ni ($K_k = 17,1-25,8$) и Cu ($K_k = 3,5-11,5$). Подгруппа А1 включает ряд точек опробования с повышенными концентрациями ($K_k > 2$) следующих химических элементов: Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Y, Yb, Pb. Спектр загрязняющих металлов индивидуален для каждого участка.

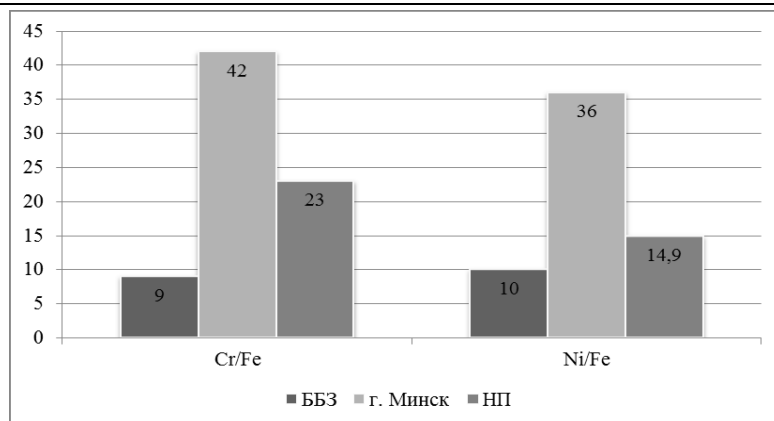


Рис. 1. Отношение Cr/Fe, Ni/Fe в донных отложениях изученных водотоков Беларуси, г/10 000 г

ББЗ – Березинский биосферный заповедник, НП – населенные пункты без г. Минска

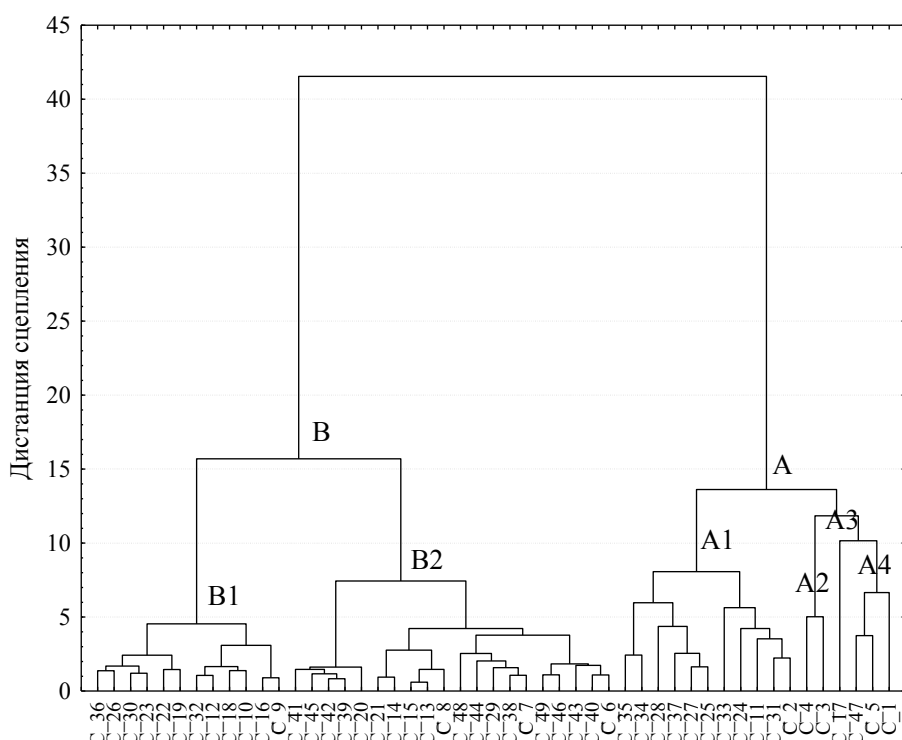


Рис. 2. Дендрограмма классификации пунктов отбора проб по методу Уорда. Евклидово расстояние.

Территориально загрязненные участки образуют две зоны: в центре города на р. Свислочь вблизи выхода ливневой канализации РУП «Станкостроительный завод им. С. М. Кирова» и ниже по течению плотины Чижовского водохранилища (рис. 3).

Группа В, состоит из относительно чистых (незагрязненных) участков и делится на две подгруппы В1 и В2. Разделение на подгруппы, вероятно, обусловлено влиянием литолого-фациального фактора. Так выделенные подгруппы заметно различаются по содержанию Zr, не являющегося элементом-загрязнителем.

Таким образом, в настоящее время по сравнению с фоновыми территориями донные отложения водотоков города Минска загрязнены Cr и Cu. Применение коэффициентов Cr/Fe, Ni/Fe позволяет утверждать, что донные отложения г. Минска по нормализованным данным в среднем в 4,7 раза загрязнены Cr и 3,6 раза Ni по сравнению с донными отложениями рек Березинского биосферного заповедника.

Выполнена классификация пунктов опробования по содержанию металлов в донных отложениях и выделены две зоны загрязнения.

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

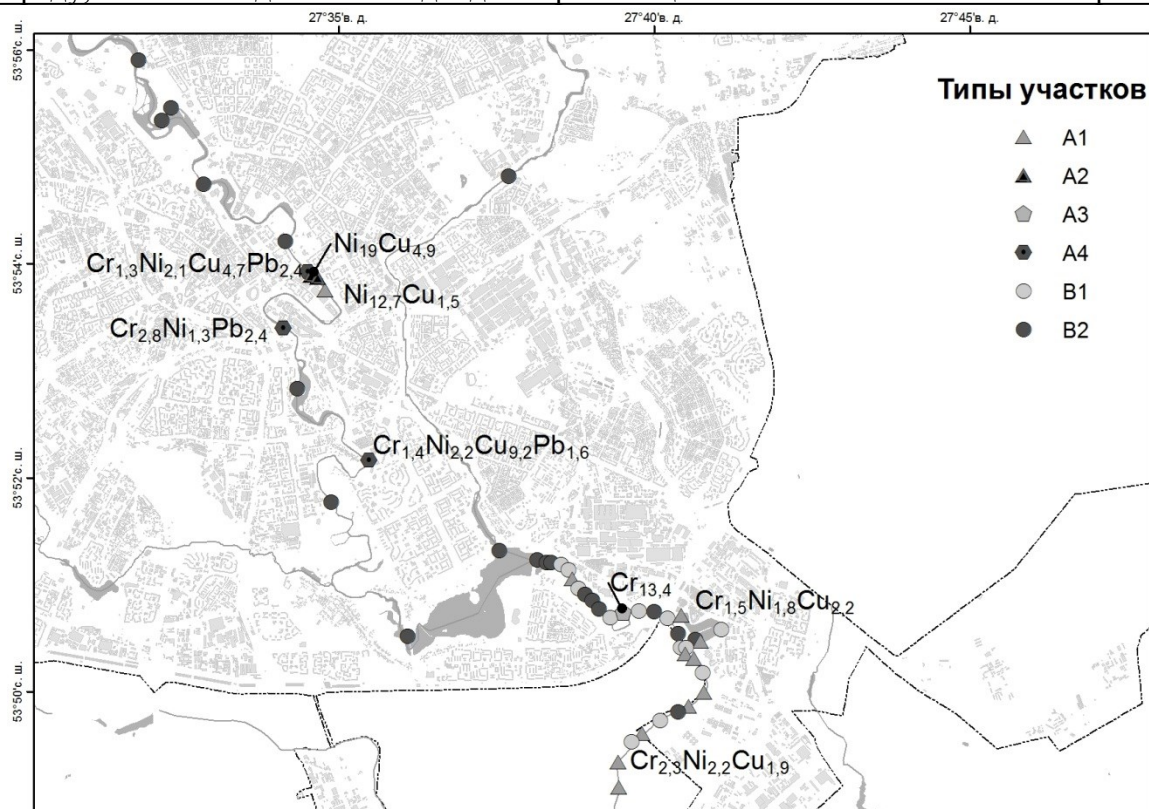


Рис. 3. Типизация участков опробования по содержанию металлов $Ni_{1,9}Cu_{4,9}$ – аномальные концентрации элементов, раз относительно ПДК (ОДК) [2]

Литература

1. Зырин Н. Г., Обухов А. И. Спектральный анализ почв, растений и других биологических материалов. – М.: Изд-во МГУ, 1977. – 334 с.
2. Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы 2.1.7.12-1-2004. – Мн., 2004. – 18 с.
3. Лукашёв О. В. К вопросу об индикационных свойствах донных отложений (основные закономерности аккумуляции хрома) // Геохимия техногенеза: Тез.докл. II. Всесоюз. совещ. – Минск, 1991. – С. 158–161.
4. Творонович-Севрук Д. Л. Закономерности распределения элементов группы железа в современных аллювиальных отложениях Беларуси. – Минск: БГУ, 2013. – 25 с.

Е.Н. Чернова^{1,2}, С.И. Коженкова¹
РАСЧЕТ ПОРОГОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАЛЛОВ В
ОРГАНИЗМАХ-БИОИНДИКАТОРАХ ИЗ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ
ЯПОНСКОГО МОРЯ

E.N. Chernova, S.I. Kozhenkova
CALCULATION OF TRESHOLD METAL CONCENTRATIONS IN THE
ORGANISMS-INDICATORS FROM THE NORTH-WEST PART OF THE
SEA OF JAPAN

¹Тихоокеанский институт географии ДВО РАН, 690041 Владивосток, ул. Радио 7,

²Дальневосточный федеральный университет, 690950 Владивосток, ул. Суханова, 8

E-mail: elena@tig.dvo.ru

Аннотация. Рассчитаны фоновые концентрации Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, Ni в талломах массовых видов водорослей-индикаторов родов *Fucus*, *Silvetia*, *Sargassum*, *Cystoseira* из северо-западной части Японского моря за период 1987-2008 гг. В качестве верхнего порогового уровня фоновой концентрации металла использовали значение медианы плюс две медианы абсолютных отклонений от медианы ($Me+2MAD$). Нижний пороговый уровень фоновой концентрации, совпадающий с физиологически необходимым количеством элемента, – это медиана из 15% минимальных значений выборки минус двойная медиана абсолютных отклонений от медианы ($Me_{15}-2MAD_{15}$). Диапазон $Me_{15}\pm 2MAD_{15}$ рассматривали как природно-фоновый диапазон концентраций.

Abstract. The background concentrations of trace metals (Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, and Ni) in the brown algae of the genus *Fucus*, *Silvetia*, *Sargassum*, *Cystoseira* from the Sea of Japan for 1987 - 2008 were estimated. The upper limit of background concentration range was taken to be $Me+2MAD$ (median value plus double median of absolute deviations from the median). The lower threshold value corresponding to the physiological norm of trace metal was $Me_{15}-2MAD_{15}$ (a median of 15% of minimum values minus double median of absolute deviations from the median). The range $Me_{15}\pm 2MAD_{15}$ was considered as the natural background one.

Для проведения оценки загрязнения окружающей среды металлами по индикаторным компонентам используют коэффициенты концентрации - отношение концентрации металла в объекте из конкретной точки к таковому в объекте сравнения (например, фоновом). Коэффициенты концентрации, подсчитанные по отношению к геохимическому фону, называются *коэффициентами аномальности* (контрастности). Коэффициенты концентрации, подсчитанные по отношению к среднему содержанию химического элемента в литосфере (*кларку*), в какой-либо геохимической системе или ее таксономической части, называются *кларками концентрации*. Коэффициенты концентрации, рассчитанные по отношению к ПДК вещества, называются *коэффициентами опасности этого вещества* [1].

Для оценки эколого-геохимического состояния морских прибрежных вод широко используются методы биомониторинга, в частности, бурые водоросли, как аккумулирующие индикаторы загрязнения среды металлами и радионуклидами. Расчет коэффициентов аномальности ведется с учетом фоновых концентраций микроэлементов в организмах, обитающих в наиболее удаленных от источников загрязнения районах. Для проведения работ по определению уровня опасности среды для организмов необходимо иметь представление о пороговых концентрациях элементов в объектах мониторинга.

В настоящее время для определения фоновой концентрации элементов в компонентах среды и организмах из конкретного, геохимически однородного пространства, используются статистические величины: средняя арифметическая, либо медиана, как величина, не зависящая от типа распределения [2, 3]. Величину 85-го перцентиля (P_{85}) применяют как пороговую фоновую концентрацию [4]. В последнее время для расчета фонового диапазона и пороговых концентраций элементов рекомендуют использовать

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

медиану концентраций, плюс двойная медиана абсолютных отклонений от медианы (double Median of the Absolute Deviations): $Me+2MAD$ [3, 5].

Целью данной работы было определить современные (80-е – 90-е годы XX и первое десятилетие XXI столетия) пороговые концентрации Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, в массовых видах бурых водорослей родов *Fucus*, *Silvetia*, *Sargassum*, *Cystoseira* из северо-западной части Японского моря.

Объекты и методы. Материалом являются выборки данных по содержанию микроэлементов в массовых видах бурых водорослей – представителей семейств *Sargassaceae* (*Cystoseira crassipes*, *Sargassum miyabei*, *Sargassum pallidum*) и *Fucaceae* (*Fucus evanescens*, *Silvetia babingtonii*) – индикаторов биодоступных форм металлов в морской среде. Образцы водорослей собирали в июле-августе 1987, 1995, 1996, 1998, 2001-2004, 2008 гг. вдоль морского побережья Приморского края со 115 станций. *S. miyabei* и *S. pallidum* отобраны в акватории зал. Петра Великого на юге и вдоль восточного побережья Приморского края на север до зал. Ольги; *F. evanescens* – от б. Киевка на север вдоль восточного побережья края до м. Олимпиады, *C. crassipes* и *S. babingtonii* – вдоль всей береговой линии Приморья. С одного места отбирали 3-5 экземпляров каждого вида водорослей (из произраставших), талломы отмывали от взвеси, очищали, высушивали при температуре 85 °С, объединяли в одну пробу.

Далее пробы гомогенизировали, навески проб минерализовали конц. азотной кислотой марки о.с.ч. в 3-х повторностях. Определение металлов проводили атомно-абсорбционным методом на приборах Hitachi 180-70, Shimadzu 6800 с пламенным и электротермическим с графитовой трубкой (Pb) атомизаторами. Ошибка определения содержания железа, марганца, меди, цинка и кадмия – 10%, свинца, никеля – до 30%. Все концентрации определены для сухой массы водорослей.

Статистическому анализу подвергли выборки содержания металлов в талломах бурых водорослей: *C. crassipes* из 44 проб, *F. evanescens* – 19, *S. miyabei* – 97, *S. pallidum* – 72 и *S. babingtonii* – 34 проб. Ряд определений Pb, Ni и Cd были выбракованы по техническим причинам. Нормальность распределения проверяли по критическим коэффициентам асимметрии и эксцесса. Статистические выбросы – высокие концентрации, не вошедшие в диапазон нормального или логнормального распределения, исключали. Для оставшейся выборки рассчитывали $Me\pm 2MAD$. Верхним порогом фоновой концентрации считали $Me+2MAD$ (таблица).

Биологическая потребность вида в элементах закреплена генетически. Тем не менее, обитая в определенных условиях среды, биоиндикаторы аккумулируют такое количество тяжелых металлов, которое отражает геохимическую специфику данного района Мирового океана. Способность аккумулировать металлы организмами – есть проявление одновременного действия внутренних (генотип, биохимический состав и др.) и внешних (удельная поверхность, форма нахождения металла в морской среде) факторов. В фоновых условиях определяющим фактором накопления металлов является физиологическая потребность, генотип, биохимический состав и морфология организмов. В импактных условиях водоросли способны аккумулировать количество металлов, в несколько раз превышающее генетически обусловленную потребность в микроэлементах. Определяющим фактором в этом случае выступает загрязнение [6].

Особи одного вида, взятые из одного и того же места обитания, могут различаться по содержанию микроэлементов, что связано с генетической неоднородностью популяции и с наличием в ее составе некоторого количества как гипо-, так и гиперконцентраторов химических элементов [7]. В связи с этим фоновая концентрация микроэлемента в живых организмах должна находиться в некотором диапазоне величин. Нижняя граница этого диапазона должна соответствовать минимальному физиологически необходимому количеству, а верхняя – пороговой концентрации элемента в организме, к которой вид

адаптировался в данных геохимических условиях, но превышение которой у части популяции вызывает нарушение физиологических механизмов накопления и выведения [8].

Таблица

Фоновые концентрации металлов в бурых водорослях северо-западной части Японского моря, мкг/г сухой массы

Metal	Algae	Av±St	Min-Max	Me±2MAD	Me ₁₅ ±2MAD ₁₅	Фоновый диапазон
Fe	1	65±28	25-150	57±24	37±8	19-81
	2	77±44	40-182	61±39	40±1	39-100
	3	501±477	54-2722	353±393	116±36.6	79-746
	4	319±703	40-4397	317±355	92±31	61-672
	5	58±51	13-258	44±10	20±7	13-54
Mn	1	8.9±2.7	5-17.5	8.7±3.2	5.8±0.9	4.9-11.9
	2	55.3±35.5	8-129	58.5±9.5	9.2±1.1	8.1-68
	3	484±770	9-5863	266±448	16±13	3-714
	4	157±338	5.9-1435	168±287	21.4±9.4	12-455
	5	18.4±30	1.5-175	12.9±9.5	2.3±0.6	1.7-32.4
Zn	1	30.1±16.5	11.3-95.8	26.1±16.6	15.9±0.9	15-42.7
	2	51.4±31.8	20-130	43±37	20.2±0.4	19.8-80
	3	17.8±6.4	8.8-40.8	16.6±7.3	10.7±1.8	8.9-23.9
	4	16.3±7.8	5.1-40.0	14.5±9.3	7.1±0.9	6.2-23.8
	5	33±21	10-104	24±15	15±11	4-39
Cu	1	2.8±1.3	1.1-6.2	2.4±1.2	1.3±0.4	0.9-3.6
	2	3.0±1.9	1.0-8.9	2.5±1.6	1.3±0.4	0.9-4.1
	3	3.2±1.8	1.1-10.2	2.9±1.8	1.5±0.2	1.3-4.7
	4	2.5±1.9	0.9-8.9	2.3±1.6	1.1±0.2	0.9-3.9
	5	2.8±2.0	0.5-9.2	2.2±1.3	1.0±0.2	0.8-3.5
Pb	3	2.8±3.1	0.06-18.8	1.7±2.1	0.3±0.4	0-3.8
	4	2±3.7	0.1-14.3	2.4±3.1	0.3±0.4	0-5.5
Ni	1	3.2±1.5	1.5-7.6	2.8±1.4	1.6±0.3	1.3-4.2
	3	2.4±1.0	0.2-5.2	2.3±1.3	1.2±0.4	0.8-3.6
	4	2.0±1.1	0.5-4.5	2.0±1.8	0.6±0.2	0.4-3.8
Cd	1	2.4±0.8	1.2-4.7	2.2±1.0	1.5±0.1	1.4-3.2
	2	2.5±1.9	1.0-7.8	1.8±1.3	1.1±0.3	0.8-3.1
	3	1.6±1.7	0.6-4.5	1.6±1.3	0.8±0.1	0.7±2.9
	4	1.2±0.8	0.5-4.0	1.1±0.6	0.6±0.1	0.5-1.7
	5	1.3±1.2	0.1-7.0	1.1±0.5	0.3±0.1	0.2-1.6

Примечание. Algae: 1 - *C. crassipes*, 2 - *F. evanescens*, 3 - *S. miyabei*, 4 - *S. pallidum*, 5 - *S. babingtonii*. Av±St – среднее±стандартное отклонение; Min-Max – диапазон концентраций, используемый при расчете фоновых значений.

При расчете нижнего порогового уровня фоновых концентраций микроэлементов в выборке с использованием Me–2MAD эта величина иногда оказывается ниже нуля, что не соответствует действительности, даже для физиологически значимых элементов (Fe и Mn), имеющих широкий природный размах концентраций. По нашему мнению, диапазоном, включающим физиологически необходимое количество микроэлемента в тканях водорослей и природный фоновый уровень концентраций металлов, и отражающим минимальный вклад антропогенных источников, является диапазон Me₁₅±2MAD – медиана концентраций микроэлементов, рассчитанная на основе выборки из 15% наименьших значений в объекте, плюс-минус двойная медиана абсолютных отклонений от этой

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга медианы. При этом величина $Me_{15}-2MAD$ является нижним пороговым уровнем фоновых концентраций [9], поскольку она близка к минимальной концентрации микроэлемента в гидробионтах в условиях данного региона, не равна нулю и не принимает отрицательных значений. Исключение составляет Pb, но этот элемент не является биологически значимым и его минимальная концентрация может стремиться к нулю.

Заключение. Рассчитаны фоновые диапазоны и пороговые концентрации Fe, Mn, Cu, Zn, Cd в выборках пяти видов бурых водорослей, Pb и Ni – для двух и трех видов водорослей, соответственно, из северо-западной части Японского моря за период 1987-2008 гг. Медиана фонового диапазона может использоваться для расчета коэффициентов аномальности данной среды обитания для гидробионтов. $Me_{15}\pm 2MAD$ выступает в качестве диапазона природных фоновых концентраций. Пороговые концентрации металлов являются основой для проведения экологического мониторинга и определения степени опасности для организмов морских акваторий.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-50-00034).

Литература

1. Кайдакова Н.Н. Сравнительная характеристика методик оценки влияния производственной деятельности на здоровье населения // *Фундаментальные исследования*, 2008, № 8. с. 114-116.
2. Second Summary of data on Chemical Contaminants in Sediments from the National Status and Trends Program. NOAA Technical memorandum NOS OMA 59. Rockville, Maryland, April 1991. 162 p.
3. Reinmann C., Filzmoser P., Garrett R. G. Background and threshold critical comparison of methods of determination // *Sci. of the Total Env.* 2005. V. 346. P. 1-16.
4. Cantillo A.Y. Comparison of results of Mussel Watch Programs of the United States and France with worldwide Mussel Watch studies // *Mar. Pollut. Bull.* 1998. Vol. 36. N 2. P. 712–717.
5. Лукашев Д.В. Метод расчета фоновых концентраций тяжелых металлов в мягких тканях двусторчатых моллюсков для оценки загрязнения р. Днепр // *Биология внутренних вод*. 2007. № 4. С. 97-106.
6. Христофорова Н.К. Биоиндикация и мониторинг загрязнения морских вод тяжелыми металлами. Л.: Наука, 1989. 192 с.
7. Lobel P.B., Wright D.A. Frequency distribution of zinc concentrations in the common mussel, *Mytilus edulis* (L.) // *Estuaries*. 1983. Vol. 6. N 2. P. 154–159.
8. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных. М.: Наука. 2008. 315 с.
9. Чернова Е.Н. Определение фоновых концентраций металлов в бурой водоросли *Sargassum pallidum* из северо–западной части Японского моря // *Биология моря*. 2012. Т. 38. № 3. С. 249–256.

Ю.И. Ермохин, А.В. Синдирева
**МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЦЕПИ ПОЧВА-
 РАСТЕНИЕ-ЖИВОТНОЕ В УСЛОВИЯХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

Yu.I. Ermokhin, A.V. Sindireva
**TRACE ELEMENTS IN BIOGEOCHEMICAL CHAIN “SOIL-PLANT-
 ANIMAL” OF WEST SIBERIA**

ФГБОУ ВПО «Омский государственный аграрный университет им. П.А. Столыпина»
 г. Омск, Институтская площадь, 2, 8-(3812)-65-10-63, E-mail: sindireva72@mail.ru

Аннотация. Приводятся основные принципы нормирования и прогнозирования действия ряда микроэлементов (на примере Cd, Zn) в системе почва-растение-животное в определенных агроэкологических условиях.

Abstract. The paper deals with the underlying principles of rate fixing and forecasting of some microelements (Cd, Zn) behavior in the system “soil-plant-animal” under certain agro-ecological conditions.

На сегодняшний день не установлено четких критериев токсичности и необходимости микроэлементов. Основная причина недостатка действующих нормативов – отсутствие комплексного и зонального подхода к проблеме нормирования содержания химических элементов в объектах окружающей среды. В связи с этим необходима разработка интегральных показателей нормирования, установленных с использованием установленных закономерностей действия химических элементов в системе почва-растение-животное с учетом биогеохимической ситуации конкретной экосистемы. В данной статье представлены данные о действии ряда микроэлементов (Cd, Ni, Zn) на химический состав почв, урожайность и качество ряда сельскохозяйственных культур и здоровье животных, потребляющих корма, выращенные в условиях антропогенного поступления в почву данных элементов. Исследования проведены в условиях южной лесостепи Омской области.

Исследования ряда авторов по балансу химических элементов в почвах показывают, что концентрация многих металлов в верхнем пахотном слое почв в глобальном масштабе возрастает с расширением индустриальной и сельскохозяйственной деятельности [1,2,3]. Особый интерес представляет анализ изменения содержания подвижных форм металлов в почве в результате их антропогенного внесения. В связи с этим в наших исследованиях изучено содержание подвижной формы тяжелых металлов до и после внесения Cd, Ni, Zn в почву (таблица 4.1).

Полученные нами экспериментальные данные позволяют рассчитать коэффициент «*b*» интенсивности действия тяжелых металлов на химический состав почвы. Так, при внесении 1 кг/га кадмия, никеля, цинка содержание подвижных форм этих металлов увеличивается соответственно в среднем на 0,011, 0,005 и 0,011 мг/ кг слоя почвы 0-30см. Установленные коэффициенты «*b*» интенсивности действия единицы поступившего в почву тяжелого металла на химизм почвы позволяют произвести оценку концентрации их в лугово-черноземной почве и этим самым – поступление в растение, пользуясь следующей формулой (1):

$$C \text{ мг/кг} = C_n + D \cdot b, \quad (1)$$

где *C* и *C_n* – содержание подвижного кадмия, никеля, цинка до внесения элемента (*C_n*) и после применения элемента (*C*), мг/кг почвы;

D – доза внесенного элемента, кг/га;

b – коэффициент интенсивности действия кадмия (0,011); никеля (0,005) и цинка (0,011) мг/кг почвы.

На основании установленных нормативов изменения содержания элементов в почве возникает возможность ориентировочно предсказать их накопление в случае

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга антропогенного поступления и этим самым предвидеть действие микроэлементов в системе почва – растение [4].

В результате многолетних исследований было изучено влияние кадмия, никеля, цинка на химический состав столовой свеклы, моркови и кормовой культуры – рапса ярового.

По силе своего действия факторы, влияющие на поступление микроэлементов в растение, располагаются в следующем порядке: сельскохозяйственная культура, концентрация элементов в почве, содержание в ней органического вещества, емкость поглощения катионов и другие [3,4,5].

Проведенные полевые исследования позволили рассчитать нормативные коэффициенты «*b*» интенсивности действия поступивших в лугово-черноземную почву кадмия, никеля, цинка на изменение содержания этих элементов в корнеплодах столовой свеклы, моркови, а также в зеленой массе рапса ярового (таблица 1).

Таблица 1

Коэффициенты интенсивности действия «*b*» Cd, Ni, Zn на химический состав растений
В мг/кг сухого вещества

Культура	Коэффициент интенсивности действия		
	Cd	Ni	Zn
Корнеплоды			
Столовая свекла	0,0067	0,12	0,13
Столовая морковь	0,0019	0,03	0,079
Надземная масса			
Рапс яровой	0,027	0,06	0,34

Полученные количественные характеристики «*b*» растений позволяют прогнозировать химический состав столовой свеклы, моркови, рапса при антропогенном поступлении Cd, Ni, Zn в почву по формуле (2):

$$J_{мг/кг} = C\phi + (D \times b), \quad (2)$$

где *J* - содержание Cd, Ni, Zn в растении, мг/кг сухого вещества;

C ϕ - исходное содержание Cd, Ni, Zn в растении, мг/кг сухого вещества;

D - доза поступившего элемента в почву, кг/га;

b - коэффициент интенсивности действия единицы поступившего элемента в растение, мг/кг.

Проведенные многолетние исследования в условиях моделирования антропогенного поступления кадмия, никеля, цинка под столовую свеклу, морковь, рапс яровой позволили выявить следующие основные закономерности:

- дополнительное поступление кадмия, никеля, цинка в почву способствует увеличению содержания этих элементов, как в органах запасаания ассимилянтов, так и в генеративных органах растений;
- исходя из рассчитанных коэффициентов интенсивности действия, поглощение Cd, Ni, Zn убывает в ряду: рапс яровой > столовая свекла > морковь;
- в начальные периоды развития растений содержание микроэлементов выше, нежели к периоду физиологической зрелости, что объясняется эффектом «биологического разбавления»;
- в засушливый год темпы накопления микроэлементов в органах растений выше, в умеренно влажный - ниже, что можно объяснить формированием более высокой биомассы, и как следствие, явлением «расконцентрации»;
- по абсолютному содержанию в растениях изучаемые микроэлементы можно расположить в следующей убывающей последовательности: Zn > Ni > Cd, что связано с их химическими свойствами и биологической ролью; в то же время по темпам накопления кадмий превосходит никель и цинк;

- применение оптимальных доз макроэлементов под рапс яровой незначительно изменяет уровень поступления Cd, Ni, Zn по сравнению с растениями, выращенными без применения макроудобрений [5].

При повышенном поступлении в животный организм с растительной пищей большинство микроэлементов аккумулируются в печени и почках, кроме того, эти органы играют основную роль в системе детоксикации организма. В данной работе показано влияние Cd, Ni, Zn на организм лабораторных животных - белых беспородных крыс, поскольку они по метаболизму наиболее сходны с человеком.

Химические элементы, накапливаясь в продукции растениеводства в повышенных количествах и поступая по пищевой цепи в организм животных и человека, могут вызывать как положительные, так и негативные последствия. Избыточное поступление в почву кадмия, никеля, цинка влияет на качественный состав растениеводческой продукции, в том числе на содержание и соотношение химических элементов в ней. По мнению ряда ученых [1,2,6,7], продолжительное действие токсикантов на организм в малых концентрациях (ниже ПДК) может привести к структурным изменениям в органах и тканях, как вследствие постепенного накопления этих веществ, так и процессов синергизма и антагонизма между ксенобиотиками в почвах, растениях и организме животного. Известно, что основная опасность тяжелых металлов для организма животных заключается не столько в проявлении острого отравления, сколько в постоянной их кумуляции [1]. В связи с этим, при изучении системы «почва – растение – животный организм» как единое целое, представляет интерес изучение влияния Cd, Ni, Zn не только на химический состав растений, но и на структуру и функции органов животных. Полученные данные позволяют найти критические уровни содержания микроэлементов почве и выращенной на ней растениеводческой продукции, оказывающие токсическое действие на организм животных.

В состав рациона лабораторных животных входили растения, выращенные при внесении в почву в расчетных дозах Cd, Ni, Zn: столовая свекла, морковь, рапс яровой. Животные были разделены на группы согласно вариантам полевого опыта.

Известно, что Cd, Ni, Zn распределяются и накапливаются в течение нескольких месяцев практически во всех органах [1,2,7]. Но преимущественно эти элементы аккумулируются в высоких концентрациях и долго остаются в почках и печени, что объясняется высоким содержанием в почечной и печеночной ткани особого белка металлотионина, богатого тиоловыми группами. При этом токсическое действие каждого из исследуемых элементов зависит от дозы его поступления и его физико-химических свойств. В связи с этим представлялось необходимым изучить морфофункциональное состояние этих органов у животных, потреблявших корма, выращенные с применением микроэлементов в расчетных дозах 0,5-2 ПДК от их содержания в лугово-черноземной почве.

Реакция данных органов проявляется стереотипными преобразованиями в ответ на стрессорный фактор, в данном случае на воздействие токсических концентраций Cd, Ni, Zn. Причем морфофункциональные особенности печени и почек у животных, потребляющих корма, выращенные с применением микроэлементов в дозах 0,5 ПДК, существенно не отличались от органов контрольных животных.

При воздействии кормов, выращенных с применением микроэлементов в дозе 1 ПДК, в печени отмечали признаки белковой дистрофия гепатоцитов, расширение центральной вены с полнокровием синусоидов, воспалительной инфильтрации, что свидетельствует о наличии воспалительных и дегенеративных процессов. В то же время в печени животных групп «2 ПДК» по сравнению с крысами групп «1 ПДК» более выраженной и распространенной была белковая дистрофия гепатоцитов. По ходу синусоидов встречались группы купферовых клеток.

Нефротоксическое действие элементов сопровождалось патоморфологическими изменениями с преобладанием признаков нарушения тубулярного аппарата (дистрофия и

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

некроз эпителия извитых канальцев) при воздействии кадмия, интерстициального нефрита – при воздействии никеля (наличие лимфоцитарного инфильтрата) и сосудистых расстройств (выраженную гиперемии сосудистых клубочков и сосудов коркового и мозгового вещества), в мозговом веществе – очаговые кровоизлияния – при избыточном содержании в кормах цинка [7].

Таким образом, неспецифический характер ответа организма на стресс, вызванный избыточным поступлением металлов, подвержен модуляциям в связи с физико-химическими свойствами элемента, дозами действующего фактора и функциональной специализацией самого органа. Полученные данные позволят полнее раскрыть морфофункциональные изменения печени и почек как следствие, могут являться основой для нормирования химических элементов в системе почва-растение-животное.

В заключении необходимо отметить, что осуществление всестороннего анализа природной среды при нормировании экологических нагрузок – задача сложная и практически невыполнимая. Однако в работах по мониторингу окружающей среды можно использовать нормативные показатели действия химических элементов, выявленные в конкретных экологических условиях, для определенных сельскохозяйственных культур и отдельных видов животных.

Литература

1. Ильин В. Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение / В. Б. Ильин. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2012. – 220 с.
2. Kieffer F. Metals as essential trace elements for plants, animals and humans / F. Kieffer // *Metals and their Compounds Environ.* – 1991. – P. 481–489
3. Каббата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Каббата-Пендиас, Х. Пендиас. – М., 1989. – 429 с.
4. Нормирование содержания микроэлементов в трофических цепях / Ю. И. Ермохин, В. М. Красницкий, А. В. Синдирева // *Плодородие.* – 2010. – № 1. – С. 54–56.
5. Синдирева А.В. Влияние микроэлементов (Cd, Ni, Zn, Cu, Pb) на химический состав растений в условиях южной лесостепи Омской области / А. В. Синдирева // *Вестник Алтайского государственного аграрного университета* – 2011. – № 9 (83). – С. 35–40.
6. Безель В. С. Экотоксикология / В. С. Безель, М. С. Панин. – Алматы: Раритет, 2008. – 344 с.
7. Синдирева А. В. Кадмий, никель, цинк в системе почва-растение-животный организм / А. В. Синдирева, М. Н. Гонохова // *Эколого-физиологические исследования состояния окружающей среды и здоровья населения Омского Прииртышья.* – Омск : Вариант-Омск, 2010. – С. 250–280.

Т.С. Большунова^{1,2}, Л.П. Рихванов²

**РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОНОВЫХ РАЙОНОВ ПО
ДАНЫМ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭПИФИТНЫХ
ЛИШАЙНИКОВ**

T.S. Bolshunova, L.P. Rikhvanov

**REGIONAL FEATURES OF BACKGROUND REGIONS BASED ON THE
RESEARCH OF CHEMICAL COMPOSITION OF EPIPHYTIC LICHENS**

¹Открытое акционерное общество «ТомскНИПИнефть», г. Томск, Россия

²Томский политехнический университет, г. Томск, Россия. E-mail:

BolshunovaTS@gmail.com

Аннотация. Приведены данные по содержаниям 28 химических элементов в золе лишайников, произрастающих в различных относительно неподверженных антропогенному влиянию районах. Установлено, что химический состав эпифитных лишайников отражает природные геохимические особенности коренных пород и почвенного покрова территории их произрастания. Рекомендовано в качестве регионального фона для Сибири использовать элементный состав эпифитных лишайников Томского района, который характеризуется незначительным влиянием промышленных предприятий и отсутствием каких-либо выявленных геохимических аномалий коренных пород и подстилающей поверхности.

Abstract. The paper gives the data on 28 chemical elements present in the ash of lichens from different ecological (non-polluted) regions. It is found that the lichen chemical composition reflects natural geochemical features of bed rocks and soils at the territory of their growing. Elemental composition of epiphytic lichens from Tomsky region was recommended to use as a regional background for Siberia. This area is characterized by negligible industrial influence and the absence of geochemical anomalies of bed rocks and underlying surface.

Степень пространственно-временных изменений концентраций элементов, поступающих из антропогенных или естественных источников, может быть выявлена путём сравнения с эталонными районами или с фоновыми значениями концентраций элементов в образцах того же вида растений [Баргальи, 2005]. Эпифитные лишайники, произрастающие на стволах и ветвях деревьев, чувствительны к изменению химического состава атмосферного воздуха и осадков, а также к изменению климата и ряду других факторов [Галанин, 2003]. География распространения лишайников на Земном шаре весьма обширна. Из всех многоклеточных организмов лишайники имеют наиболее широкую экологическую толерантность по разным параметрам окружающей среды. Поскольку лишайники-эпифиты не имеют корневой системы, их питание является атмосферным и, соответственно, элементный состав в обобщённом виде отражает, прежде всего, состав химических элементов в атмосфере.

Для сравнения данных, полученных в ходе лишеномониторинга (экологический мониторинг с использованием лишайников) антропогенно-загрязнённых территорий, необходимо располагать фоновыми концентрациями определяемых химических элементов в лишайниках. Для выбора фона обычно руководствуются фактором удаленности оцениваемого участка от источников выбросов. Однако, следует понимать, что в настоящее время таких районов практически остаётся всё меньше. Существуют и природные факторы, определяющие повышенный региональный фон для некоторых химических элементов. Типы растительных поясов и типы почвенного покрова также оказывают влияние на содержание химических элементов растениях [Баргальи, 2005].

Наше исследование выполнено с целью оценки химического состава лишайников, произрастающих на условно фоновых территориях, однако, характеризующихся различными ландшафтно-геохимическими условиями.

Отбор проб эпифитных лишайников осуществлялся в четырёх районах Западной и Восточной Сибири и одном районе Центральной Европы:

- Томская область, Томский район (юг, юго-восток района, наименее подверженный

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

влиянию Томск-Северской промышленной зоны), территория расположена в пределах подтайги (подзона мелколиственных лесов). Пробы отбирались в 2006г. [Шатилова, 2007] и 2013г. с лиственных и хвойных деревьев.

- Кемеровская область, отроги Кузнецкого Алатау, южнотаежные темнохвойные леса. Образцы лишайников были отобраны в июне 2013г. с сосен.
- Иркутская область, Черемховский район, окрестности с. Голуметь, Присянская провинция таежной зоны Средней Сибири. Большая часть территории провинции занята лиственнично-сосновыми и сосновыми лесами. Пробы лишайников отбирали в сентябре 2012 г. с берёз.
- Республика Бурятия, Забайкальский национальный парк, вблизи оз. Байкал, это межгорно-котловинные таежные ландшафты с преобладанием в древостое лиственницы. Образцы лишайников отбирались в августе 2013 г. с сосен.
- Австрия, Зиммеринг, восточные Альпы, район пробоотбора расположен в пределах высотного пояса смешанных лесов, состоящих из широколиственных видов деревьев (дуб и др.) с резким преобладанием хвойных (ель). Образцы отбирались весной 2012 г. с сосен.

Для проведения данного исследования использовались 22 пробы эпифитных лишайников. Следует отметить, что все вышеперечисленные территории характеризуются значительной удалённостью на многие десятки и сотни километров от крупных промышленных центров. Лишайники отбирались по случайной сетке на высоте человеческого роста от поверхности почвы с нескольких расположенных близко деревьев и объединялись в одну пробу. В России были отобраны виды: *Evernia mesomorpha* (Flot.) Nyl., *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl., *Usnea subfloridana* Stirt., *Parmelia sulcata* Tayl., *Bryoria nadvornikiana* (Gyeln.) Brodo ex D. Hawksw. и другие. В Австрии – *Melanohalea olivacea* (L.) O. Blanco et al., *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf, *Hypogymnia tubulosa* (Schaer.) Hav., *Usnea filipendula* Stirt. В лаборатории образцы были очищены с помощью пинцета от посторонних загрязнителей (частиц коры, хвои и пр.) и высушены до воздушно-сухого состояния. Для анализов готовились пробы вида *Evernia* (пробы из Томской, Кемеровской, Иркутской областей, Австрии) и смешанные пробы со значительным преобладанием в пробе вида *Evernia mesomorpha* (для проб из Бурятии). По мнению некоторых исследователей, различные виды мало различаются по характеру накопления химических элементов [Sloof, Wolterbeek, 1993; Московченко, Валеева, 2011 и др.].

Гомогенизированные образцы озоляли в муфельной печи. В течение часа температуру доводили до 100⁰С, затем озоляли пробы при температуре 550⁰С согласно ГОСТ 27784-88. «Почвы. Метод определения зольности торфяных и оторфованных горизонтов почв», т.к. для озоления лишайников иного стандарта не найдено. Озоление растительных проб позволяет снизить вероятность возникновения погрешностей от органической части и улучшает репрезентативность результатов благодаря концентрированию элементов в пробах. Для количественного анализа на содержание 28 химических элементов (включая редкие земли) в лишайниках использовался современный высокочувствительный ядерно-физический метод инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), выполненный в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории кафедры геоэкологии и геохимии Томского политехнического университета (ТПУ) (аналитик с.н.с. А.Ф. Судыко) по аттестованной методике № МКХА НСАМ № 510-ЯФ ТПУ.

Анализ круговых диаграмм (рис. 1) свидетельствует о достаточно близких уровнях накопления, укладываемых в доверительный интервал определений таких 16 элементов, как La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Th, Sc, Fe, Co, Ca, Na, Rb, Cs, а также группы из 12 элементов: Cr, Zn, As, Br, Sr, Ag, Sb, Ba, Nd, Ta, Au, U, для которых наблюдаются более значимые различия в оценке их средних для каждого типа фоновых участков.

Можно высказать предположение, что первая группа элементов, по-видимому, обусловлена общим глобальным фактором накопления элементов в атмосфере, например,

общий пылевой перенос минерального вещества почв и земной коры наноразмерного уровня (Th, Hf, Sc и значительная часть редких земель) и др.

Тогда как вторая группа элементов, по-видимому, отражает как природные ландшафтно-геохимические и геологические особенности расположения оцениваемых фоновых участков, так и специфику региональных потоков. К последнему можно отнести накопление ряда химических элементов в лишайниках Австрийских Альп, который характеризуется минимальными содержаниями большинства изученных компонентов. Исключение составляют **хром, бром, некоторое повышенное значение сурьмы и золота**. Повышенные содержания хрома и брома, приближающиеся к таковым для районов нефтегазодобычи на севере Томской области [Большунова и др., 2014], возможно отражают влияние нефтеперерабатывающих, а хром – металлообрабатывающих производств предприятий Австрии, Германии, Швейцарии.

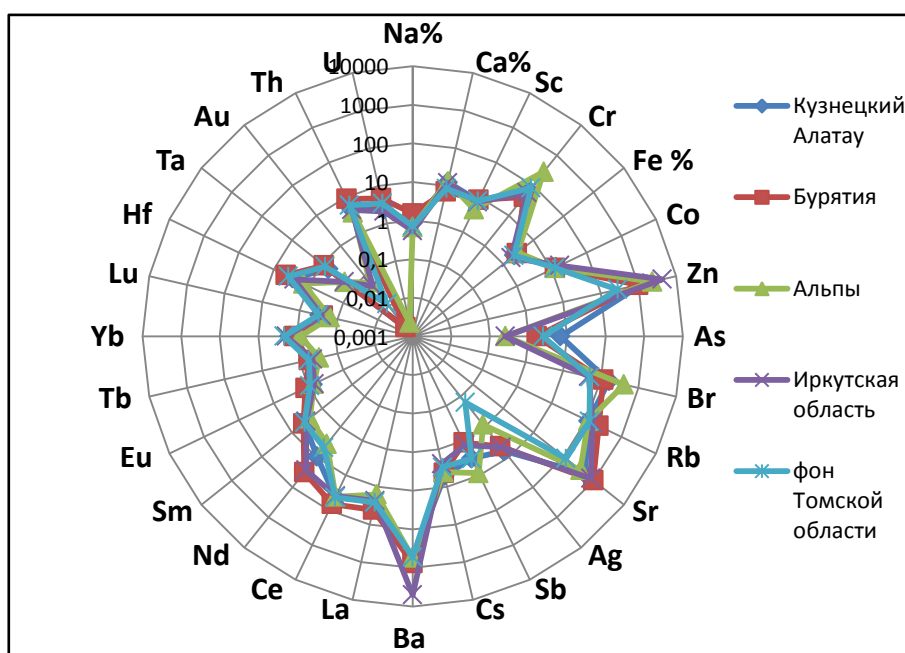


Рис. 1 Содержания элементов в лишайниках различных регионов, мг/кг в золе
Шкала логарифмическая.

На наш взгляд, наиболее ярким примером влияния ландшафтно-геохимического и литогенного факторов на особенности химического состава лишайника, является район озера Байкал (Баргузино-Чевыркуйский перешеек (БЧП)), имеющий ярко-выраженную радиогеохимическую специфику по Th и U и проявлением активных современных геологических и рудообразующих процессов [Мясников и др., 2008; Рихванов и др., 2013]. Об этом свидетельствуют anomalously высокие концентрации урана и неодима в донных отложениях ручья Арангатуй, в торфяниках. Эти данные хорошо коррелируют с результатами исследования элементного состава лишайников, в золе которых наблюдается повышенное (в сравнении с др. изучаемыми районами) содержание **урана** до 6,3 г/т в золе. Помимо урана, некоторое повышенное концентрирование наблюдается для **Na, Rb, Sr, Ba, Hf, Ta, Th**, группы **редких земель (La, Ce, Nd)**, отражающих специфику гранитного субстрата данного района. Высокие концентрации перечисленных химических элементов можно объяснить выветриванием и переносом мельчайших частичек почв, коренных пород, капель воды, их захват и поглощение лишайниками.

Выбранный нами фоновый участок Томского района находится к югу, юго-западу от г.г. Томска и Северска (пробы отбирались близ нескольких населённых пунктов, удалённых от Томска на 10-50 км), в противоположную сторону от основного направления розы ветров. Эти территории мало подвержены влиянию Томск-Северской промышленной зоны (подветренная сторона). Тем не менее, лишайники, отобранные в данном районе,

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

характеризуются повышенными значениями **Yb**, что может свидетельствовать об опосредованном влиянии предприятий ядерно-топливного цикла.

Район отрогов Кузнецкого Алатау, который может служить региональным фоном, несмотря на удалённость от горнодобывающих и металлургических предприятий Кузбасса, характеризуется природными геохимическими особенностями, это известный золотодобывающий район. В районе пробоотбора подстилающие породы сложены тектонически нарушенными гранитами с повышенной радиоактивностью, обусловленной неравномерным распределением естественных радиоэлементов. Эти особенности отражаются и в химическом составе лишайников региона, характеризующихся повышенными содержаниями тория и урана, также, повышенные значения наблюдаются для **Ag, As, Br, Ca, Cs**, вероятно связанные с влиянием горнодобывающих и металлургических предприятий Кемеровской области.

В эпифитном лишайнике Иркутской области установлены повышенные содержания **Ba, Sr, Nd, Zn, Co**. Данный факт можно объяснить как дальним переносом загрязняющих веществ, так и влиянием природного геохимического фона, связанного с выходом угольных пластов. Активное концентрирование лишайниками цинка (4316 мг/кг в золе) можно объяснить тем, что данный металл является элементом накопления почв района угольных месторождений [Евлампиева, 2008].

В результате сравнения между собой химического состава эпифитных лишайников, отобранных в различных регионах с низкой степенью антропогенной нагрузки, очевидно преобладание природного геохимического фактора. По материалам, представленным в данной работе, выбор фонового участка для Сибири можно сделать в пользу Томского района, нивелируя лишь несколько повышенный уровень актиноидов вследствие определённого влияния Томск-Северской промышленной зоны. К тому же, при выявлении фоновых концентраций в лишайниках в первую очередь должны рассматриваться относительно незагрязнённые места с климатическими и другими характеристиками среды, соответствующие таковым изучаемого района [Баргальи, 2005].

В дальнейшем, при изучении химического состава лишайников, отобранных в зонах влияния промышленных предприятий каждого из изученных регионов, несомненно, можно использовать полученные данные в качестве местного фона.

Что касается выбора регионального фона для Сибири, на наш взгляд, наиболее всего подходит элементный состав эпифитных лишайников Томского района, который характеризуется незначительным влиянием промышленных предприятий и отсутствием каких-либо выявленных геохимических аномалий коренных пород и подстилающей поверхности.

Литература

1. Баргальи Р. Биогеохимия наземных растений / пер. с англ. И.Н. Михайловой. – М.: ГЕОС, 2005. – 457 с.
2. Большунова Т.С., Рихванов Л.П., Барановская Н.В. Элементный состав лишайников как индикатор загрязнения атмосферы // Экология и промышленность России.– 2014.– № 11. – С 26– 31.
3. Галанин А.А., Глушкова О.Ю. Лихенометрия // Вестник РФФИ. – 2003. – № 3. – С. 3– 38
4. Евлампиева Е.П., Панин М.С. накопление цинка, меди, свинца лишайником в районе угледобывающего месторождения «Каражыра» // Вестник Томского государственного университета. – 2008. – № 314. – С. 196-200
5. Московченко Д.В., Валеева Э.И. Содержание тяжёлых металлов в лишайниках на Севере Западной Сибири // ВЭЛЛ (Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения). – 2011. – № 11. – С. 162–172.
6. Мясников А.А. Современное формирование урановой осадочно-инфильтрационной (водородной) минерализации Баргузино-Чивыркуйского перешейка на озере Байкал /

- А.А.Мясников, И.С. Ломоносов, Н.Н. Брюханова, А.Д. Абалаков, Л.С. Новикова, Е.Д. Овдин, А.С. Пирогов // Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий. Современное минералообразование: Труды II Всероссийского симпозиума с международным участием и VIII-х Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана. – Чита, 2008. –С.93–96.
7. Окснер А.Н. Определитель лишайников СССР. Морфология, систематика и географическое распространение. Вып. 2. – Л.:Наука. – 1974. – 283с.
 8. Рихванов Л.П., Тайсаев Т.Т., Барановская Н.В. и др. Новые данные о радиогеохимических особенностях природных сред Баргузино-Чивуркуйского перешейка (оз. Байкал) и Тункинской котловины. // Материалы IV Международной конференции Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека, Томск, 2013, с. 441-444.
 9. Шатилова С.С. Геохимические особенности распределения микроэлементов в золе лишайников (*Evernia mesomorpha*) Томского района //Проблемы геологии и освоения недр: Труды XI международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных - Томск, ТПУ, 9-13 апреля 2007 г.. – Томск: Изд. ТПУ, 2007. – с. 619 – 621
 10. Sloof J.E. , Wolterbeek B.Th. Interspecies comparison of lichen as biomonitors of trace element air pollution // Environmental Monitoring Assessment. – 1993 – № 25 – P. 149-157

**Д.В. Юсупов, Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская, А.Р. Ялалтдинова,
Ю.А. Карпенко**

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЛИСТВЫ ТОПОЛЯ КАК ИНДИКАТОР
СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ УРБАНИЗИРОВАННЫХ И
ПРОМЫШЛЕННЫХ РАЙОНОВ**

**D.V. Yusupov, L.P. Rikhvanov, N.V. Baranovskaya, A.R. Yalaltdinova,
Yu.A. Karpenko**

**THE ELEMENTAL COMPOSITION OF POPLAR LEAVES AS AN
INDICATOR OF THE ENVIRONMENT STATE IN URBAN AND
INDUSTRIAL AREAS**

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050 г. Томск, пр-кт Ленина, д. 30, ТПУ, ИПР, каф. ГЭГХ, тел./факс +7(3822)418910
E-mail: yusupovd@mail.ru, rikhvanov@tpu.ru, natalya.baranovs@mail.ru

Аннотация. Инструментальным нейтронно-активационным анализом определены содержания 28 химических элементов, включая редкоземельные и радиоактивные, в золе листьев тополя на территории городов Казахстана, юга Сибири и Дальнего Востока России. Выявлена специфичность тополя черного и бальзамического в отношении биоаккумуляции брома, золота, цинка, серебра, стронция, рубидия и сурьмы. Установлена геохимическая специализация промышленных урбанизированных территорий локального и регионального масштабов. Полученные данные могут быть использованы для оценки качества и биогеохимического мониторинга окружающей среды урбанизированных территорий.

Abstract. The instrumental neutron activation analysis was used to determine the content of 28 chemical elements (including rare earths and radioactive ones) in poplar leaves in the cities of Kazakhstan, southern Siberia and the Russian Far East. Geochemical association of chemical elements was established for cities with different industrial specialization. This data can be used for the quality assessment and biogeochemical monitoring of the environment in urban and industrial areas.

Современные урбасистемы по определению Н.Ф. Реймерса (1990) представляют собой неустойчивые природно-антропогенные системы, состоящие из архитектурно-строительных, промышленных объектов, инфраструктуры и нарушенных естественных экосистем. Интенсивный процесс урбанизации обусловил ряд экологических проблем, связанных с ухудшением качества городской среды, что отразилось на состоянии основных компонентов окружающей среды, и, в конечном счете, на взаимосвязи «окружающая среда – здоровье человека».

Серьезной проблемой промышленных городов является поступление в природные среды химических элементов и соединений, а также нарушение баланса биофильных элементов. Растения отражают геохимическую специализацию окружающей среды и могут выступать индикаторами её состояния. На этом свойстве растений еще в XIX в. был основан метод биоиндикации.

С 70-х годов XX века в экологическом мониторинге активно использовались листья, кора и кольца деревьев высших растений, в первую очередь для оценки состояния атмосферного воздуха вокруг предприятий топливно-энергетического комплекса (Байгалиев и др., 2011), последствий испытания ядерного оружия (Рихванов и др., 2002) и т.д.

Евроазиатские виды рода тополь – тополь черный (*Populus nigra L.*) и тополь душистый (*Populus suaveolens Fisch.*), широко используются для озеленения городов и создания санитарно-защитных полос в умеренном поясе, занимая до 25% и более общей численности деревьев населенных мест. Это обусловлено рядом особенностей этих видов тополей, таких как обширный ареал произрастания, быстрый рост, мощная крона, высокая пыле-, дымо- и газоустойчивость (Бакулин, 2005).

Значительная масса и площадь листьев тополей поглощает из атмосферного воздуха большое количество токсичных компонентов, частично очищая его от вредных примесей. Все это позволяет рассматривать этот материал в качестве главного объекта для биогеохимических исследований урбасистем в умеренных широтах и дает возможность производить отбор проб листвы по равномерной сети в различных масштабах с картографическим изображением результатов биогеохимической съемки.

Российскими и зарубежными учеными в последние годы опубликованы ряд работ по биогеохимической индикации с использованием листвы различных видов тополя как наиболее информативного и удобного объекта для определения качества окружающей природной среды в крупных промышленных городах (Есенжолова и др., 2013; Шаймарданова и др., 2010; Ялалтдинова и др., 2014). В этих работах рассматривается биоиндикационный потенциал листьев тополя в отношении биоаккумуляции химических элементов, связанных с техногенезом, но не рассматриваются другие факторы, влияющие на их элементный состав.

Цель данной работы: на основе изучения содержания некоторых химических элементов, в том числе редкоземельных и радиоактивных, в золе листьев тополей установить природную и техногенную геохимическую специализацию разноплановых урбасистем с развитой транспортно-промышленной инфраструктурой.

Исследования проведены в 2009-2013 гг. на территории городов Казахстана (Тараз, Павлодар, Экибастуз, Усть-Каменогорск, Актюбинск), юга Сибири (Томск, Северск, Кызыл, Краснокаменск) и юга Дальнего Востока (Благовещенск).

Отбор проб листьев тополя в городах проводился в период перед листопадом, в конце августа – начале сентября по равномерной сети 1×1 км, либо 2×2 км. Всего отобрано 406 проб. Листья отбирались методом средней пробы в нижней части кроны по окружности на высоте 1,5-2 м от поверхности земли с примерно одновозрастных деревьев. Для упаковки проб использовались специальные крафт пакеты. Подготовка проб для анализа включала их просушивание при комнатной температуре, измельчение, взвешивание и озоление.

Температурный режим озоления способом сухой минерализации регулируется требованиями ГОСТ 26929-94. Тигель с сухой пробой помещали в электропечь, отрегулированную ранее на температуру 250 °С и проводили ее обугливание до прекращения выделения дыма. После окончания обугливания температуру постепенно (на 50 °С через каждые 30 мин) повышали до 450 °С. Время озоления каждой партии проб составляло 5 часов. Из полученной золы брали навеску 100 мг и пакетировали в алюминиевую фольгу высокой чистоты марки А-995.

Определение валового состава макро- и микроэлементов в образцах золы листьев тополя производилось инструментальным нейтронно-активационным методом анализа на 28 элементов в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т Национального исследовательского Томского политехнического университета по аттестованным методикам.

Результаты анализов проб золы листвы по всем городам сведены в единую базу данных и произведена их статистическая обработка. Для сравнения вещественного состава золы листьев тополя, произрастающих в различных городах, использован геохимический параметр коэффициент концентрации (K_c) – отношение среднего арифметического содержания элемента в золе листьев тополя в выборке проб города к среднему геометрическому содержанию элемента в золе листьев тополя в совокупной выборке проб всех городов. По K_c в порядке их убывания построены геохимические ряды. Значимый уровень концентрации химических элементов в геохимических рядах определяется техногенной нагрузкой, а также природным фактором территории, и составляет 3 и более значений коэффициентов концентрации.

Анализ геохимических особенностей листьев тополей различных урбанизированных территорий показывает, что наблюдается их достаточно четкие геохимические различия.

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

Так, по количеству элементов (из 28 изученных), встречающихся в максимальных средних содержаниях может быть выстроен следующий ряд населенных пунктов: Кызыл (1) = Актюбинск (1) < Павлодар (3) = Экибастуз (3) = Тараз (3) = Краснокаменск (3) < Усть-Каменогорск (4) < Томск-Северская агломерация (5) < Благовещенск (9). Особенно ярко геохимическая специализация городов видна при рассмотрении геохимических рядов элементов, построенных относительно средних их содержаний во всей совокупности изученных проб (табл.).

Таблица

Элементы-индикаторы урбанизированных территорий с различной промышленной специализацией

№ п.п	Город	Кол-во проб	Главные источники поступления аэрозолей в окружающую среду*	Геохимический ряд**
1	Тараз	44	Суперфосфатный завод по переработке фосфоритов	Au _{4,0} >U _{3,8} >Th _{3,1}
2	Павлодар	88	Алюминиевый, электролизный, ферросплавный, машиностроительный, нефтехимический заводы	Cr _{9,2} >Au _{5,0} >Sc _{4,0}
3	Экибастуз	42	Открытая разработка угля	U _{4,0} >Br _{3,9} >Co _{3,0}
4	Усть-Каменогорск	101	Свинцово-цинковый, титано-магнетитовый комбинаты, производство бериллиевой и танталовой продукции	Sb _{4,9} >Ta _{4,0} >Ag _{3,7} >Na _{3,4}
5	Актюбинск	45	Завод хромовых соединений, завод ферросплавов	Cr _{15,2}
6	Томск - Северская агломерация	31	Предприятия ядерно-топливного цикла, нефтехимической промышленности	Nd _{4,2} >Sm _{3,8} >Eu _{3,8} >La _{3,4} >Lu _{3,0}
7	Кызыл	10	Крупные промышленные предприятия отсутствуют	Nd _{3,4}
8	Краснокаменск	5	Горнодобывающая промышленность: добыча и первичная переработка урановых руд	U _{6,5} >Cs _{4,9} >Th _{3,1}
9	Благовещенск	40	Машиностроительный и судостроительный заводы, каменный и песчаный карьеры	Nd _{3,9} >Ce _{3,8} >La _{3,7} >Tb _{3,7} >Sm _{3,6} >Lu _{3,3} >Eu _{3,3} >Th _{3,3} >Ta _{3,2}

Примечание: *во всех изученных городах имеются действующие ТЭЦ и ГРЭС, работающие на угле.

** Геохимические ряды установлены по коэффициенту концентрации (Kс > 3).

Так, в двух из 10 исследованных населенных пунктов, отмечается максимальное накопление хрома. Таковыми являются Актюбинск и Павлодар. Это объясняется тем, что в г. Актюбинске работает мощное производство по переработке хромитовых руд Кимперсайского месторождения. В г. Павлодаре такого производства нет, но он находится в 20 км по розе ветров в зоне влияния Аксуского завода ферросплавов, ведущего металлургического предприятия Казахстана, основу производства которого составляют хромистые, кремнистые и марганцевые сплавы. Завод выпускает миллион тонн ферросплавов в год.

Анализ геохимической специализации листьев тополей из г. Экибастуза позволяет понять природу высоких концентраций в них урана. Согласно опубликованным данным, среднее содержание в углях Экибастузского каменноугольного бассейна составляет: урана – 0,9 г/т, а в золе угля – 2,5 г/т (Arbuzov et al., 2011). Эти данные согласуются со средним содержанием урана – 1,15 г/т в золе листьев тополя г. Экибастуза. Экибастузский уголь сжигается на ГРЭС-1 и ГРЭС-2, первая потребляет свыше 9 млн. тонн, вторая – около 4 млн. тонн угля в год.

Уран-ториевая специализация листьев тополя установлена в г. Тараз и г. Краснокаменске и объясняется, прежде всего, спецификой действующих на их территориях предприятий. Так, в Таразе ведется интенсивная переработка фосфоритовых руд, содержащих в своем составе высокие концентрации (n•10 г/т) урана (Арбузов и др., 2009), а

в городе Краснокаменске ведется добыча и переработка урановых руд Стрельцовской группы месторождений.

В геохимическом спектре золы листьев тополя г. Краснокаменска отмечаются также повышенные концентрации ряда редких и редкоземельных элементов, что отражает геохимические особенности горных пород, в которых залегают урановые руды. Особенно это касается цезия. Именно в этом районе в свое время были описаны Г.А. Шатковым и др. (1973) богатые Cs-содержащие вулканические стекла – перлиты. По-видимому, такая же природа избыточных содержаний редкоземельных элементов в листьях тополя г. Благовещенска.

Отдельного рассмотрения требует вопрос о нахождении золота и неодима в золе листьев тополя некоторых изученных городов. Золото как приоритетный элемент отмечен в г. Таразе и в г. Павлодаре. Неодим в значительных концентрациях встречен в Кызыле, Томск-Северской агломерации и Благовещенске, где он является элементом, занимающим первое место в геохимическом ряду (по Кс). Возможно, неодим является индикатором природного фактора, обусловленным ветровым переносом материала горных пород, развитых вокруг данных городов или какими-либо другими причинами.

Таким образом, для листьев тополя всех изученных урбанизированных территорий установлены индикаторные элементы, которые отражают геохимическую специализацию как промышленных производств, так и природного фактора. Геохимические ряды химических элементов являются биогеохимическим показателем промышленной специализации урбасистем, а также отражают региональную литохимическую специализацию подстилающих горных пород территорий.

Литература

1. Арбузов С.И. Геохимия радиоактивных элементов: учебное пособие/ С.И. Арбузов, Л.П. Рихванов; Томский политехнический университет. Томск: Изд-во ТПУ, 2009.
2. Байгалиев Б.Е., Шайхутдинова А.А. Экологический мониторинг растительного покрова в окрестности предприятий топливно-энергетического комплекса, использующих твердое топливо // Экология и промышленность России, 2011. № 2. С. 55-59.
3. Бакулин В.Т. Использование тополя в озеленении промышленных городов Сибири: краткий анализ проблемы // Сибирский экологический журнал, 2005. № 4. С. 563 – 571.
4. Есенжолова А.Ж., Панин М.С. Биоиндикационная способность листьев древесных кустарниковых насаждений для оценки загрязнения среды тяжелыми металлами в зоне действия металлургического комплекса // Экология и промышленность России, 2013. №7. С. 49-53.
5. Рихванов Л.П., Архангельская Т.А., Несветайло В.Д. Изучение уровня и динамики накопления делящихся радионуклидов в годовых кольцах деревьев // Геохимия, 2002. № 11. С. 1238-1245.
6. Шаймарданова Б.Х., Асылбекова Г.Е., Барановская Н.В., Бигалиев А.Б., Корогод Н.П. Биоиндикация урбэкосистемы г. Павлодара по содержанию химических элементов в золе листья тополя черного *Populus nigra L.* // Вестник Томского государственного университета, 2010. № 338. С. 212-216.
7. Ялалтдинова А.Р., Барановская Н.В., Рихванов Л.П. Влияние выбросов промышленных предприятий г. Усть-Каменогорска на формирование элементного состава листьев тополя // Вестник Иркутского государственного технического университета, 2014. № 2 (85). С. 108-113.
8. Arbuzov, S.I., Volostnov, A.V., Rikhvanov, L.P., Mezhibor, A.M., Penok, S.S. Geochemistry of radioactive elements (U, Th) in coal and peat of northern Asia (Siberia, Russian Far East, Kazakhstan, and Mongolia) // International Journal of Coal Geology, 2011. Vol. 86 (4), pp. 318–328.

С.В. Азарова

**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ БИОТЕСТИРОВАНИЯ ДЛЯ
ОЦЕНКИ ТОКСИЧНОСТИ ОТХОДОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ
ПРЕДПРИЯТИЙ (НА ПРИМЕРЕ ОАО "САЯНМРАМОР")**

S.V. Azarova

**EXPERIENCE IN APPLICATION OF BIOTESTING METHODS FOR
ASSESSMENT OF MINING WASTES TOXICITY (ON THE EXAMPLE
OF JSC «SAYANMRAMOR»)**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
E-mail: svetazara@tpu.ru

Аннотация. В статье представлены результаты применения методов биотестирования отходов горнодобывающей промышленности на примере ОАО «Саянмрамор». Описаны результаты детального исследования с использованием разных тест-объектов: *Daphnia magna Straus*, *Paramecium caudatum*, *Drosophila melanogaster* и культуры клеток крови человека. Проведено сопоставление полученных результатов биотестирования с геохимическим составом проб отходов. Показано, что для получения наиболее полной, объективной информации рациональный комплекс методов оценки опасности отходов должен включать результаты не только расчетных методов и метода геохимического анализа, но и методов биотестирования.

Abstract. The paper presents the outcomes of application of mining wastes biotesting by the example of JSC «Sayanmramor». The results of the detailed research with use of different test-objects (*Daphnia magna Straus*, *Paramecium caudatum*, *Drosophila melanogaster* and cell culture of human blood) are given. The comparison of biotesting findings and geochemical structure of waste samples is made. To obtain the comprehensive information on the assessment of waste hazard, biotesting methods should be also used along with the calculation methods and the geochemical analysis.

В системе контроля состояния компонентов окружающей среды важную и самостоятельную роль занимает биотестирование. Суть этого метода заключается в определении токсичности на специально выбранных организмах в стандартных условиях с регистрацией различных поведенческих, физиологических или биохимических показателей. Методы биотестирования позволяют реально оценить токсические свойства среды, обусловленные наличием комплекса загрязняющих химических веществ.

Цель исследования: оценка опасности отходов горнодобывающего предприятия Республики Хакасия ОАО «Саянмрамор» для окружающей среды с помощью анализа результатов их биотестирования.

Пробы представлены породами отвалов вскрышных и вмещающих пород, материалом шламоотстойника и золошлаковых отходов предприятия ОАО «Саянмрамор». В пробах отходов проведено количественное определение элементов следующими методами: атомно-эмиссионным с индуктивно-связанной плазмой (В, Ni, Mn, Cu, Zn, Ba, Sr, Nb, Cr, и V); атомно-абсорбционным с электротермической атомизацией (Pb, Cd, As, Co и Se); атомно-абсорбционным «холодного пара» (Hg) и потенциометрическим (F). Анализ проводился в аналитической лаборатории АО «Механобор-Аналит», г. Санкт-Петербург, аккредитованной в системе Госстандарта РФ (регистрационный номер в Госреестре № RSSG.RU.001.6.1.0011) и ЦСИ Минприроды РФ (регистрационный номер № ЦС-104 от 03.06.1993). Количественное определение растворимых форм элементов в буферных растворах выполнялось в лаборатории Государственной инспекции экологического контроля и анализа Республики Хакасия, г. Абакан. Аттестат аккредитации № РОСС.RU.0002.520665. Определение радиоактивных элементов U и Th выполнялось в ядерно-геохимической лаборатории Томского политехнического университета согласно инструкции НСАМ ВИМС № 410-ЯФ.

Биотестирование проводилось в Сибирском государственном медицинском университете (СГМУ), лаборатории ГУП ТЦ «Томскгеомониторинг» и в Томской специализированной инспекции государственного экологического контроля и анализа.

Оценка токсичности отходов была проведена на четырех тест-объектах: рачки – *Daphnia magna Straus*, простейшие (инфузории) – *Paramecium caudatum*, насекомые (мушки) – *Drosophila melanogaster*, культуры клеток крови человека – лимфоциты.

Геохимический анализ отходов горнодобывающих производств свидетельствует о неоднородности химического состава изучаемого материала. Из отходов ОАО «Саянмрамор» особо следует выделить золошлаковые отходы, в которых наблюдается превышения концентраций As, Cd, Cr и Cu относительно ПДК и ОДК. Породы гранитного отвала содержат высокие концентрации Cr, а также U и Th. Для исследуемых проб были рассчитаны коэффициенты концентраций относительно кларка в земной коре по А.П. Виноградову [1] и построены геохимические ряды, характеризующие отходы производства (табл. 1) [2]

Таблица 1

Геохимические ряды в отвалах и отходах производства ОАО «Саянмрамор»

Вид пробы	Геохимический ряд
Породы отвала «грязный»	$Se_{10} \rightarrow Li_{2,85} \rightarrow Cd_{2,46} \rightarrow Cr_{2,27} \rightarrow B_{2,23} \rightarrow As_{1,59} \rightarrow Ga_{1,05} \rightarrow V_{1,01} \rightarrow Zn_{0,98} \rightarrow Zr_{0,65} \rightarrow Ni_{0,6} \rightarrow Be_{0,55} \rightarrow Mn_{0,51} \rightarrow Tl_{0,5} \rightarrow Cu_{0,49} \rightarrow Co_{0,41} \rightarrow Hg_{0,36} \rightarrow Pb_{0,33} \rightarrow Sr_{0,27} \rightarrow Ba_{0,25}$
Породы отвала № 1 «гранитный»	$Ga_{1,05} \rightarrow B_{1,04} \rightarrow Zr_1 \rightarrow Zn_{0,67} \rightarrow As_{0,59} \rightarrow V_{0,56} \rightarrow Mn_{0,53} \rightarrow Ni_{0,53} \rightarrow Ba_{0,51} \rightarrow Tl_{0,5} \rightarrow Cd_{0,38} \rightarrow Cr_{0,37} \rightarrow Cu_{0,26} \rightarrow Pb_{0,22} \rightarrow Co_{0,17}$
Шлам отстойника	$Se_{10} \rightarrow Ga_{1,05} \rightarrow B_{1,05} \rightarrow Sr_{0,86} \rightarrow Cu_{0,73} \rightarrow Zr_{0,71} \rightarrow V_{0,56} \rightarrow As_{0,56} \rightarrow Li_{0,51} \rightarrow Tl_{0,5} \rightarrow Be_{0,42} \rightarrow Cd_{0,38} \rightarrow Hg_{0,36} \rightarrow Co_{0,19} \rightarrow Ni_{0,19} \rightarrow Zn_{0,16} \rightarrow Cr_{0,12} \rightarrow Mn_{0,1} \rightarrow Pb_{0,06} \rightarrow Ba_{0,05}$
Золошлаковые отходы	$Cd_{15,38} \rightarrow B_{10,17} \rightarrow Se_{10} \rightarrow As_{4,65} \rightarrow Cr_{1,61} \rightarrow Sr_{1,44} \rightarrow Ga_{1,05} \rightarrow Hg_{0,72} \rightarrow Zr_{0,69} \rightarrow V_{0,56} \rightarrow Tl_{0,5} \rightarrow Co_{0,47} \rightarrow Ni_{0,44} \rightarrow Li_{0,31} \rightarrow Zn_{0,3} \rightarrow Mn_{0,27} \rightarrow Be_{0,24} \rightarrow Ba_{0,19} \rightarrow Cu_{0,17} \rightarrow Pb_{0,14}$

На сегодняшний день не разработано специальной универсальной методики оценки опасности отходов предприятий горнодобывающей промышленности для окружающей среды. Однако существует расчетный метод [3, 4], основанный на расчете показателей, характеризующих степень опасности отхода при его воздействии на окружающую среду.

Основываясь на результаты проделанной работы, можно сделать вывод, что в данном методе не представляется возможным учесть ряд параметров, определяющих степень опасности данных отходов.

Во-первых, в виду многообразия веществ в массивах по литературным данным сложно найти требуемые сведения для определения всех показателей опасности. Во-вторых, отличительными особенностями данного вида отходов являются: широкий спектр элементов, форму нахождения которых весьма непросто определить; возможность изменения степени токсического эффекта химических соединений посредством их трансформации в процессе формирования и транспортировки; трудность выявления растворимости каждого соединения не только в связи с их многообразием, но и в связи с тем, что растворимость представленных минералов (кварц, плагиоклазы и ряд других) в справочной литературе либо не приводится, либо они считаются нерастворимыми. Такая совокупность свойств определяет отходы горнодобывающей промышленности, как сложную, периодически изменяющуюся систему, для которой описанный выше расчетный метод определения класса токсичности неизбежно будет опираться на случайную выборку учитываемых компонентов и не даст достоверного результата.

В критериях [3] акцент ставится на подтверждение результатов, полученных расчетным методом, экспериментальным способом для практически неопасных отходов,

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

т.е. на применение методов биотестирования. Что же касается экспериментального метода, то предлагаемые данным документом методы биотестирования (с использованием инфузорий и дафний) не могут в полной мере решить данную проблему, поэтому для получения необходимой и достаточно полной объективной информации об опасности отходов представляется оптимальным комплексный подход, включающий расчетный нормативный метод и использование ряда методов биотестирования.

Принцип методик с использованием рачков *Daphnia magna* Straus основан на методике ФР.1.39.2001.00283. Метод оценки качества водной вытяжки отходов с помощью *Paramecium caudatum* применяли в соответствии с ПНД ФТ 16.2:2.2.3-98. Методика на *D.melanogaster* была впервые применена автором для отходов и осуществлена в СГМУ г. Томска под руководством профессора Н.Н. Ильинских в соответствии с рекомендациями, широко апробированными на лекарственных препаратах, городской пыли и почвах. При биотестировании в эксперименте оценивались следующие биологические показатели: соотношение полов, морфозы, высота подъема куколок, средняя длина тела и крыла по отношению к концентрации пробы в среде (опыт/контроль). При обработке данных был использован математический метод: критерий соответствия χ^2 . Определение содержания мутагенных соединений в пробах с применением цитогенетического анализа выполняли в соответствии с авторским свидетельством № 1258829. Полученные данные обрабатывали статистически с применением критерия Стьюдента и ранговой корреляции Спирмена.

В соответствии с градацией выше указанных нормативных документов, отходы относятся к V классу опасности (практически неопасные). Результаты проведенных методов биотестирования представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты биотестирования отходов горнодобывающих предприятий

Предприятие	Вид пробы		Тест-объекты			
			1	2	3	4
ОАО «Саянмрамор»	Породы отвалов	№1 «грязный»				
		№ 1 гранитный				
	Шлам отстойника №1					
	Мраморная крошка					н.о.
	Золошлаковые отходы					

Примечание: 1 - *Daphnia magna* Straus, 2 - *Paramecium caudatum*, 3 - *Drosophila melanogaster*, 4 – культура клеток крови человека

н.о.

- наличие биологического влияния
- отсутствие биологического влияния
- не определялось

Использование выше перечисленных видов анализов показывает, что токсичность была зафиксирована почти во всех пробах с использованием разных тест-объектов, кроме *Daphnia magna Straus* (острая форма).

В соответствии с критериями [1] при определении класса опасности отхода для окружающей природной среды с помощью метода биотестирования рекомендуется применять не менее двух тест-объектов из разных систематических групп. Если разные тест-системы показывают неодинаковую реакцию, то следует учитывать более чувствительный ответ. В нашем случае использовано четыре группы, поэтому логично принимать однозначно за опасные отходы те результаты, которые по наличию биологического действия подтверждаются хотя бы двумя методами. По результатам биотестирования, токсическим действием обладают все изученные пробы. Материал шламоотстойника и породы отвала «грязный» содержат в своем составе повышенные концентрации U, V, а также Cr (подвижная форма) и Cu (подвижная форма). Породы отвала № 1 «гранитный» характеризуются набором следующих элементов – U, Th и Cr

(подвижная форма). Соответственно, элементы, находящиеся в концентрациях превышающих нормативные показатели, могут быть с большей степенью вероятности отнесены к числу, вызывающих токсический эффект. Так, к опасным отходам следует отнести породы отвала № 1 «гранитный», шлам отстойника № 1 и золошлаковые отходы ОАО «Саянмрамор».

Таким образом, для получения объективной информации для определения опасности отходов производства для окружающей среды хорошим индикатором в комплексе с расчетным методом нормативных документов представляются методы биотестирования.

Литература

1. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
2. Азарова С.В., Язиков Е.Г., Ильинских Н.Н. Оценка экологической опасности отходов горнодобывающих предприятий Республики Хакасия с применением метода биотестирования // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т.307 - № 4. – С.55-59.
3. Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды. – М., 2001. – 10 с.
4. СП 2.1.7.1386.03 «Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления».

И.Ю. Кудреватых
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ
ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОГЕННОЙ ЭМИССИИ АЗОТА НА
ЕСТЕСТВЕННЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ

I.Yu. Kudrevatykh
THE USE OF BIOGEOCHEMICAL MODELS FOR ASSESSMENT OF
ANTHROPOGENIC NITROGEN EMISSIONS ON NATURAL
ECOSYSTEMS

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения Российской академии наук, 142290, Московская обл., г. Пущино, ул. Институтская, д.2, Тел.: (4967)731896; Факс: (4967)330595
E-mail: averkieva.irina@yandex.ru

Аннотация. В настоящее время азот относится к приоритетным загрязнителям атмосферы и его выпадения на территории России могут достигать уровня $15 \text{ kg N га}^{-1} \text{ год}^{-1}$. В нашем исследовании на примере лесов Европейской части России показано влияние разных уровней антропогенной эмиссии азота на почвенно-биологические параметры естественных экосистем с использованием биогеохимических моделей.

Abstract. Nitrogen is currently a priority air pollutant. In the Russian Federation, its deposition can reach a level of $15 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$. By the example of forest ecosystems in European Russia, the paper demonstrates the impact of different levels of anthropogenic nitrogen emission on soils and plants of natural ecosystems through the use of biogeochemical models.

На протяжении последних двух столетий сельское хозяйство и сжигание ископаемого топлива значительно увеличило глобальные выбросы и выпадения химически активных форм азота (NO_x , NH_3 , N_2O). В настоящее время на территории России поступление антропогенных соединений N характеризуется устойчивой тенденцией роста [1], что может быть причиной экологических нарушений в структуре и функционировании природных экосистем, аналогичных наблюдаемым в последние десятилетия в Европе [2,3]. Бореальные леса испытывают дефицит азотного питания, который лимитирует их продуктивность, что определяет актуальность исследования данных экосистем в условиях увеличивающейся антропогенной нагрузки.

Общепризнано, что поведение техногенных соединений и продуктов их трансформации в окружающей среде регулируется особенностями природных циклов элементов. Это позволяет использовать биогеохимические модели для оценки потоков загрязняющих веществ в естественных экосистемах. Биогеохимические эффекты, определяющие естественный азотный цикл условно можно разделить на эффекты, связанные с изменением геохимических параметров атмосферного воздуха и почвы, и эффекты, проявляющиеся на уровне растительных сообществ и микробиологических видов. Механизм проявления данных эффектов следующий: в результате увеличения поступления N из атмосферы происходит увеличение доступного растительности минерального азота ($\text{N}_{\text{мин}}$) и его содержание начинает превышать необходимый уровень. Как следствие, происходит увеличение первичной биологической продукции лесных экосистем. Растения и микроорганизмы активно адсорбируют доступный им азот, в том числе увеличивая его концентрацию в различных частях деревьев. Обогащенный азотом опад попадает в подстилку, затем в почву, что приводит к интенсификации процессов минерализации ($\text{N-NH}_4/\text{N-NO}_3 > 1$, расширение C/N). Первоначально лимитированная азотом, первичная продукция лесных экосистем увеличивает отклик на дополнительный поток N до физиологического оптимума [4], что приводит к изменению биоразнообразия лесных видов напочвенного покрова в сторону преобладания эвтрофов или нитрофилов [4,5].

Материалы и методы: для оценки уровня поступления $N_{\text{мин}}$ из атмосферы использовался метод снегосъемки, который позволяет оценить как сухое, так и влажное осаждение. Отбор образцов снега проводился в конце февраля – начале марта (в период максимального снегонакопления и до периода интенсивного таяния). На каждом участке с площади около 10 м² методом «конверта» бралась смешанная проба из 5-ти снежных кернов, отбираемых на всю толщу снежного покрова пластиковым пробоотборником диаметром 50 мм. Отбор почвенных проб проводили на тех же ключевых участках, где проводили снегосъемку. Почву отбрали из верхнего гумусового горизонта до глубины 0-10 см, с учетом того, что в лесах таежно-широколиственной зоны для этого слоя характерна наибольшая насыщенность корней травяно-кустарничковых видов и высокая активность микробиоты [6]. Определение концентрации N-NH₄ и N-NO₃ в снежных и почвенных пробах проводили фотоколориметрическим методом с использованием фенолятгипохлоритной реакции, соотношение C/N в почве определяли с использованием автоматического CN анализатора VARIO ELIII. Методом субстрат-индуцированного дыхания определяли содержание углерода микробной биомассы ($C_{\text{мик}}$) и скорость базального (микробного) дыхания (БД), которые позволяют рассчитать «интегральные» показатели функционирования микробного сообщества почвы [7]. Геоботаническое описание растительности проводили в 4 повторностях с определением обилия видов растений и соотношения функциональных групп видов на площадке.

Исследования проводили на территории Московской и Костромской областей, расположенных в зонах с сильно различающимися уровнями антропогенной эмиссией азота. Выбранные участки были представлены мелколиственными, хвойными и смешанными лесами (возраст 40-60 лет). В Московской области в напочвенном покрове доминировали *Rubus idaeus*, *Urtica dioica*, *Humulus lupulus*, а в Костромской области – *Vaccinium myrtillus*, *Luzula pilosa*, *Linnaea borealis*. Почва исследованных участков дерново-подзолистая от легкого до тяжелого гранулометрического состава, со значением рН от 4.3 до 5.8.

Результаты и их обсуждение:

- *Азот атмосферных выпадений:* согласно полученным данным, суммарное выпадение $N_{\text{мин}}$ (N-NH₄ и N-NO₃) для исследованных участков варьировало от 0.4 до 15 кгNга⁻¹год⁻¹ и в среднем составило 1-4 кгNга⁻¹год⁻¹ (рис.1). Для большинства исследуемых лесных экосистем (80%) отмечено преобладание N-NO₃ в минеральном пуле азота. Вблизи предприятий и крупных автострад уровень атмосферной поставки азота достигал 15 кгNга⁻¹год⁻¹.

- *Почвенно-геохимические параметры:* в исследованных нами образцах гумусовых горизонтов лесных почв, суммарное содержание $N_{\text{мин}}$ составляло 5-23 мг N/кг почвы, в среднем – 9-13 мг N/кг почвы. Для лесных экосистем почвенный пул минерального азота в основном представлен аммонием. Однако было выявлено, что в условиях атмосферной поставки выше 4 мг N га⁻¹год⁻¹ суммарный пул $N_{\text{мин}}$ в лесных почвах в большей степени определяется концентрацией NO₃ ($r=0.85$), а не NH₄ ($r=0.61$). То есть можно говорить о том, что повышение уровня антропогенной эмиссии $N_{\text{мин}}$ приводит к увеличению в почве прежде всего нитратных форм.

Соотношение C/N для исследуемых почв варьировало от 12 до 28, в среднем составляя 12-19. Известно, что при 20<C/N<35 в почвах происходит умеренно-продолжительная иммобилизация азота в органическом веществе, ограничивающая почвенный пул минерального азота, а при 10<C/N<20 – лишь его краткосрочная иммобилизация, при которой повышается доступность азота биоте [8]. В литературе отмечено, что взаимосвязь между выпадениями соединений азота и соотношением C/N почв проявляется при соотношении C/N<21 [3]. Однако проведенные нами исследования не показали корреляционных зависимостей между выпадением $N_{\text{мин}}$ и соотношением C/N в

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга почве, что возможно объясняется относительно невысокими уровнями поставки N на исследуемой территории.

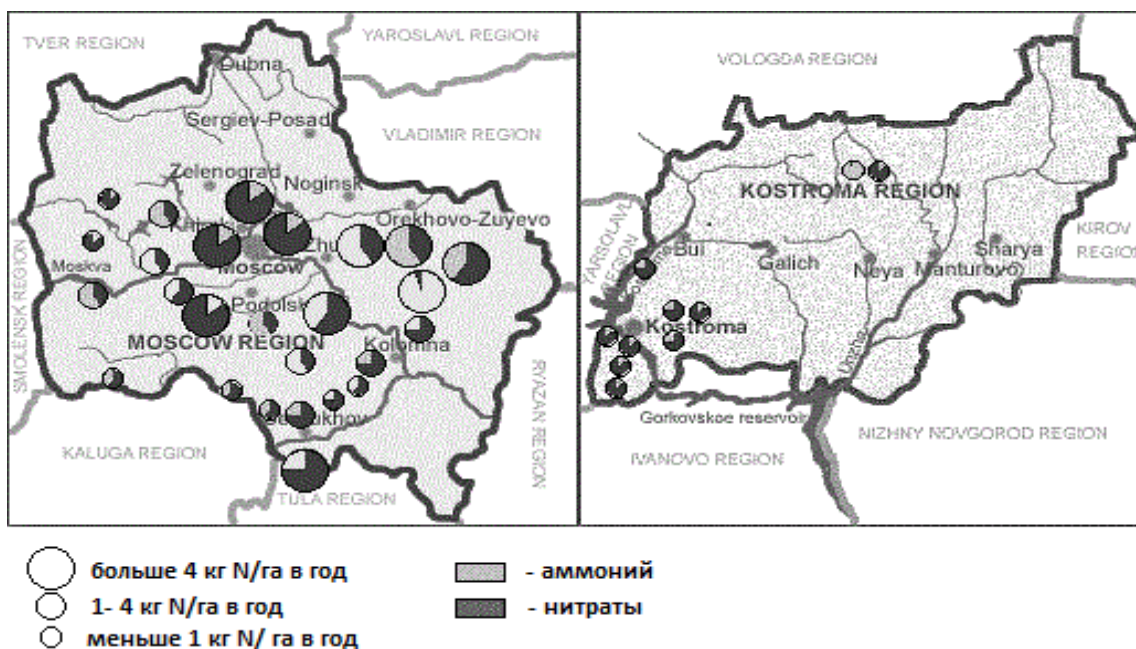


Рис. 1. Карта-схема годовых выпадений азота на территории исследования

В дерново-подзолистой почве лесов значение $S_{\text{мик}}$ и БД варьировали от 51 до 476 мкг С г^{-1} и 0.21 до 1.61 $\text{мкг С-СО}_2 \text{ г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ соответственно. Отношение $\text{БД}/S_{\text{мик}} = q\text{СО}_2$ отражает экофизиологическое состояние почвенных микроорганизмов. Отношение $q\text{СО}_2 > 3$ в почвах свидетельствует о высоких затратах С при обороте питательных веществ [7] и указывает на стрессовые условия функционирования почвенных микроорганизмов. В нашем исследовании значения были $3 < q\text{СО}_2 < 8$, это объясняется тем, что дерново-подзолистая почва с точки зрения микробного сообщества является менее устойчивой, а значит более «уязвимой» к внешним воздействиям.

Обнаружена значимая положительная взаимосвязь между содержанием $N_{\text{мин}}$ в почве и микробной биомассой ($r=0.76$), $N_{\text{мин}}$ и скоростью микробного дыхания ($r=0.62$). Анализируя взаимосвязь выпадений азота с микробиологическими показателями было выявлено, что при выпадениях азота менее $1 \text{ кг N га}^{-1} \text{ год}^{-1}$ величины $S_{\text{мик}}$ и БД в среднем были $192 \pm 177 \text{ мкг С г}^{-1}$ и $0.81 \pm 0.31 \text{ мкг С-СО}_2 \text{ г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, а в экосистемах с выпадениями от 1.5 - $8.0 \text{ кг N га}^{-1} \text{ год}^{-1}$ – выше в 1.5 и 1.4 раза соответственно. В нашем исследовании содержание $N_{\text{мин}}$ в почвах лесных экосистем было относительно невысоким и, возможно, лимитировано для почвенных микроорганизмов, чем и объясняется пропорциональное увеличение микробной биомассы и ее активности с увеличением концентрации $N_{\text{мин}}$ в почве.

- Видовая структура растительности: плотность популяции видов-индикаторов – один из важнейших показателей состояния экосистем, особенно высокочувствительных к изменению питательных условий. Анализ напочвенного покрова растительности по распределению функциональных групп показал, что в большинстве исследованных экосистем присутствуют виды-нитрофилы, однако их обилие сильно варьирует. Обилие нитрофильных видов выше 20 % отмечены на участках с выпадением азота выше $10 \text{ кг N га}^{-1} \text{ год}^{-1}$. Для большинства исследуемых лесов выпадения варьировали от 1 до $4 \text{ кг N га}^{-1} \text{ год}^{-1}$ и доля нитрофильных видов составила 5 – 19 %. А на территории Костромской области, где выпадения азота ниже $1 \text{ кг N га}^{-1} \text{ год}^{-1}$ отмечено обилие видов, предпочитающих обильное азотное питание, менее 2 %.

Сравнение существующих выпадений $N_{\text{мин}}$ на территории исследования с литературными данными по критическим концентрациям N в почвенном растворе для

разных трофических групп растений [9] выявило, что для экосистем Подмосковья выпадающий азот превышает критические концентрации для олиготрофных и мезотрофных видов, а для Костромской области превышений не найдено.

Выводы: Таким образом, наше исследование показало, что химический состав атмосферных выпадений зависит от близости крупных промышленных центров и автомобильных дорог. Эта зависимость появляется в увеличении концентрации нитратов в общем пуле минерального азота атмосферных выпадений. В свою очередь, увеличение уровня выпадений азота изменяет отношение форм минерального азота в почве, но не влияет на отношение C/N. Прямой корреляции между уровнем осаждения азота и микробиологическими показателями не обнаружена, однако есть зависимость между содержанием азота в почве и $C_{\text{мик}}$, БД. Преобладание растений, предпочитающих почвы с высоким содержанием азота, отмечено для территорий с уровнем выпадений минерального азота выше $10 \text{ кг Nга}^{-1}\text{год}^{-1}$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 04-14-00098.

Литература

1. Averkieva I., Ivahenko K. Influence of atmospheric emissions of nitrogen compounds on the biochemical parameters of soils of European Russia forest // Book of proceedings 9th International Soil Science Congress on «The Soul of Soil and Civilization». Editors: Dr.Rıdvan Kızılkaya. Soil Science Society of Turkey and Federation of Eurasian Soil Science Societies, Turkey, 2014. P. 448-454.
2. Bobbink R., Ashmore M., Braun S., Fluckiger W., Van den Wyngaert I.J.J. (2003) Empirical nitrogen critical loads for natural and semi-natural ecosystems: 2002 update. In Empirical critical loads for Nitrogen. Environmental Documentation No. 164. Air., eds. D. Achermann & R. Bobink, pp. 43-170. Swiss Agency for Environment, Forests and Landshape SAEFL, Bern.
3. Sutton M.A., Howard C., Erisman J.W. et al. (2011). The European Nitrogen Assessment (Eds.) Cambridge University Press. 612 pp.
4. De Vries W., Rros H., Reinds G.J. et al. (2007) Developments in deriving critical limits and modelling critical loads of nitrogen for terrestrial ecosystems in Europe. Alterra, Alterra – rapport 1382, 206 p.
5. Stevens C.J., Dise N.B., Mountford J.O. et al. (2004) Impact of nitrogen deposition on the species richness of grasslands. Science 303, 1876 -1879.
6. Умаров М.М., Кураков А.В., Степанов А.Л. Микробиологическая трансформация азота в почве М.: ГЕОС, 2007. - 138 с.
7. Ананьева Н.Д., Сусьян Е.А., Гавриленко Е.Г. Особенности определения углерода микробной биомассы методом субстрат-индуцированного дыхания // Почвоведение. 2011. № 11. С. 1327–1333.
8. Heikkinen Ju., Makipaa R. Testing hypotheses on shape and distribution of ecological response curves. //Ecological Modelling. 2010. V. 221. P. 388–399.
9. Gundersen P., Callesen I., de Vreas W. (1998) Nitrate leaching in forest ecosystems is related to forest floor C/N ration. //Environ. Pollut. 102 (1), pp. 403-407.

П.П. Кречетов, Т.В. Королева, О.В. Черницова, А.В. Шарапова
ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ НОРМИРОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ
КОМПОНЕНТОВ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ НА ЭКОСИСТЕМЫ
ГОРНОГО АЛТАЯ

P.P. Krechetov, T.V. Koroleva, O.V.Chernitsova, A.V. Sharapova
ENVIRONMENTAL REGULATION OF THE ROCKET FUEL
COMPONENTS' IMPACT ON THE ALTAI MOUNTAIN ECOSYSTEMS

МГУ имени М.В. Ломоносова, географический факультет, 119234, Москва,
Ленинские горы, д.1, Тел. (495) 939-21-81, факс (495) 932-88-36
E-mail: krechetov@mail.ru

Abstract. The assessment of rocket fuel components (nitrogen tetroxide and unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH)) effects on the ecosystem in sites of falling launch vehicles' separated parts in the Altai Mountains was made. The study was performed with the use of the summary of published data and research reports, as well as the experimental studies conducted on the conventional and original techniques. The standards of critical loads on acid deposition, nitrogen compounds that do not cause eutrophication of ecosystems and UDMH and do not lead to toxic damage of the ecosystems in these sites and related landscapes have been worked out.

The proposed standards of permissible chemical exposure will help to regulate the number of space vehicles' launches.

Практика экологического нормирования в последнее время позволяет выделить два основных направления, используемых для оценки антропогенного воздействия на окружающую среду: санитарно-гигиеническое и экосистемное.

Основной задачей санитарно-гигиенического нормирования является обеспечение безопасности жизнедеятельности человека и сохранение его генетического фонда. Химическое загрязнение в этом случае нормируется через предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в природных средах. Гигиеническое обоснование ПДК опирается на экспериментальные исследования, однако анализ методических приемов при определении предельно допустимых концентраций показал, что их разработка проводится по общему содержанию загрязнителя в почвах, тогда как для живых организмов токсичны только подвижные формы элементов. Эксперименты проводятся на стандартных образцах почв с заданными свойствами. В природе же встречается многообразие почв с различными свойствами, в которых токсичность одного и того же вещества может сильно различаться.

В отличие от санитарно-гигиенического экологическое нормирование заключается в регулировании антропогенного воздействия на уровне, обеспечивающем сохранение естественных условий существования живых организмов в природных экосистемах. Данный норматив устанавливается в соответствии с величиной допустимого совокупного воздействия всех источников в пределах конкретной территории и обеспечивает сохранение структуры и функции экосистем и их компонентов. При разработке нормативов в первую очередь рассматривается состояние природных экосистем, а не человека, и соответственно, данные нормативы могут не совпадать с санитарно-гигиеническими как в сторону более строгих, так и более мягких величин допустимого воздействия.

При разработке нормативов предельно-допустимой нагрузки должны использоваться критерии и показатели, отражающие норму их состояния и допустимую степень отклонения от нее. К этим критериям относятся не только изменения вещественного состава компонентов экосистем, но и, прежде всего, показатели функционирования экосистемы в целом: статистически достоверные изменения продуктивности экосистем в ту или иную сторону, изменение видового биоразнообразия, нарушение структурной целостности биоценоза, изменение состояния основных звеньев трофических цепей (упрощение), замена

доминирующих видов, сдвиги возрастных структур и т.д.

Широкое распространение для количественной оценки допустимого уровня воздействия на природные экосистемы поступления атмотехногенных выпадений различных загрязнителей получило выполняемое на основе общепринятых международных подходов определение и картографирование величин критических нагрузок. Под критической нагрузкой понимается количественная оценка максимально допустимого воздействия одного или нескольких загрязнителей на природный объект, не сопровождающегося вредным химическим воздействием для специфических чувствительных элементов окружающей среды в течение неопределенно долгого периода времени, на современном уровне знаний. Критерием вредности химического воздействия могут служить любые изменения природных экосистем (уменьшение биомассы, снижение репродуктивных функций, генетические изменения и т.д.), причем это изменение не должно происходить в течение любого периода времени.

Целью проведенного исследования являлось экологическое нормирование воздействия компонентов ракетных топлив на экосистемы одного из районов падения отделяющихся частей ракет-носителей расположенного в Горном Алтае

Основными компонентами ракетного топлива ракеты-носителя «Протон» являются тетраоксид азота и несимметричный диметилгидразин (НДМГ). Тетраоксид азота используется в качестве окислителя, который вступает в реакцию с НДМГ с выделением большого количества энергии. Однако, поступая в свободном состоянии в атмосферу, тетраоксид азота при взаимодействии с атмосферной влагой образует азотную и азотистую кислоту и вызывает подкисление атмосферных осадков. Поступление азотосодержащих соединений, кроме того, может вызывать процессы эвтрофикации экосистем, а НДМГ – приводить к токсическому поражению биологических объектов.

Расчет критической нагрузки подкисляющего и эвтрофицирующего действия КРТ проведен на основе широко распространенной в международной практике методологии расчета критических нагрузок на основании уравнений массового баланса. Данная методика позволяет установить критические нагрузки через внутренние характеристики экосистем, такие как тип и текстура почвы, тип растительности, среднегодовая температура и т.д. (Башкин и др., 2003, Башкин, Касимов, 2004). Расчет критических нагрузок НДМГ проводился на основе оригинальной, разработанной авторами методики.

Сбор информации для расчета критических нагрузок был выполнен в ходе детальной характеристики физико-географических условий РП ОЧРН, которая была сделана в рамках выполненных географическим факультетом МГУ имени М.В.Ломоносова работ.

В результате проведенных исследований была разработана база данных параметров компонентов экосистем, определяющих поведение КРТ в окружающей среде и осуществлено ее наполнение.

На основе собранных материалов проведен расчет величин критических нагрузок КРТ для РП вторых ступеней ракеты-носителя «Протон», при этом максимально учитывались природные физико-географические и биогеохимические характеристики экосистем районов.

Показано, что в целом для тетраоксида азота, максимальные критические нагрузки характерны для подкисляющего действия, тогда как по способности вызывать процесс эвтрофикации нагрузки минимальны.

Для НДМГ минимальные нагрузки установлены по степени проявления токсического эффекта. Усиление явления эвтрофикации наблюдается при значительно более высоких значениях нагрузок КРТ.

Для всех разработанных нормативов допустимых уровней воздействия при осуществлении РКД с применением программного ГИС-обеспечения были построены карты, отражающие пространственные закономерности распределения экосистем с различным уровнем устойчивости к техногенному воздействию.

Предложенные нормативы допустимого химического воздействия позволят осуществлять регулирование числа пусков ракет-носителей, которое должно проводиться

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

после определения величины превышения разработанных нормативов допустимого воздействия по любому из предлагаемых нормативов.

Определение превышений проводится на основе сравнения величины критических нагрузок и реально регистрируемых выпадений КРТ, которые могут быть получены при осуществлении работ по экологическому сопровождению пусков ракет-носителей.

Поскольку превышение критических нагрузок могут вызывать как источники, связанные с РКД, так и внешние источники загрязнения, то вклад РКД определяется с учетом фоновое (допусковое) загрязнения неспецифическими компонентами (кислотность, соединения азота) в результате трансграничного переноса с прилегающей к РП территории.

Если при этом наблюдаются повышенные содержания загрязняющих веществ (или превышения критических нагрузок) в допусковое время, то необходимо провести идентификацию источников и определить их территориальную и ведомственную принадлежность к рассматриваемому субъекту.

При выявлении превышения нормативных величин, вызванного воздействием источников, не относящихся к РКД, необходимо, чтобы органы исполнительной власти субъекта РФ обеспечили снижение выбросов от выявленных источников, расположенных на его территории и оказывающих трансграничное влияние на экосистемы в РП ОЧРН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-27-00083).

Литература

1. Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности. Принципы и методы/под ред. Н.С. Касимова, О.А. Шпигуна. М., Рестарт, 2011, 472с.
2. Башкин В.Я., Курбатова А.С. Савин Д.С. Методологические основы оценки критических нагрузок поллютантов на городские экосистемы. - М.: Изд-во НИиПИ ИЭГ, 2003. 60с.
3. Башкин В.Н., Касимов Н.С. Биогеохимия. Научный мир, 2004 г., 648 с.

**Б.Р. Соктоев, Л.П. Рихванов, Ш.Ж. Арынова, Н.В. Барановская
РАЙОНИРОВАНИЕ ТЕРРИТОРИЙ И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА
ПИТЬЕВЫХ ВОД ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ В
СОЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ (НАКИПИ)**

**B.R. Soktoev, L.P. Rikhvanov, Sh.Zh. Arynova, N.V. Baranovskaya
ZONING OF TERRITORIES AND ESTIMATION OF DRINKING WATER
QUALITY BASED ON GEOCHEMICAL DATA IN SALT DEPOSITS
(LIMESCALE)**

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Российская Федерация, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел.: (8-382-2) 41-89-10; факс: 41-89-10; E-mail: bulatsoktoev@gmail.com

Аннотация. В статье представлены результаты изучения солевых отложений питьевых вод, формирующихся в бытовой теплообменной аппаратуре. Показано, что элементный состав этих отложений формируется под влиянием природных и антропогенных факторов. Полученные данные позволяют утверждать, что данные образования являются индикаторными и могут быть использованы в геохимических исследованиях, как экологической, так и геологической направленности.

Abstract. The article presents the results of a study of drinking water salt deposits formed in the household heat exchange equipment. It is shown that the element composition of these deposits is formed under the influence of natural and anthropogenic factors. The findings suggest that the obtained data can serve as indicators in geochemical studies, both of ecological and geological character.

Постановка проблемы. Питьевая вода является одним из основных поставщиков химических элементов в организм человека. По данным ряда авторов [1-3 и др.] качество питьевых вод во многом определяет состояние здоровья населения.

Одним из наиболее важных санитарно-гигиенических нормативов для питьевой воды является ее жесткость, обусловленную наличием в ней растворимых солей химических элементов. Различают 3 вида: карбонатную, или временную, некарбонатную, или постоянную, и общую жесткость, являющуюся суммой временной и постоянной. Временная жесткость связана с присутствием в воде бикарбонатов Ca и Mg, поэтому почти полностью удаляется при кипячении воды с образованием летучего углекислого газа. Постоянная жесткость обусловлена наличием в воде солей серной, соляной, азотной и других кислот, кроме угольной, и кипячением не удаляется [4].

С жесткостью воды напрямую связан такой процесс как накипеобразование. Для вод с высоким показателем жесткости характерны интенсивные процессы образования накипи, что является негативным фактором в системах питьевого водоснабжения на разных этапах подготовки, очистки и транспортировки. Соответственно, одной из важнейших задач является выявление способов предотвращения и удаления таких солевых образований.

По нашему мнению, подобные образования, формирующиеся в бытовых условиях при кипячении воды в теплообменной аппаратуре (чайники, котлы, самовары, кастрюли), качественно могут отражать качество питьевой воды [5-13].

Материалы и методы. Начиная с 1990-х годов на кафедре геоэкологии и геохимии ведется изучение данных образований и возможности их использования в практике геохимических исследований. С тех пор исследования охватили большую территорию юга Сибири и Урала: Иркутская, Павлодарская, Томская, Челябинская области, Республики Бурятия и Горный Алтай. Общее количество изученных проб составляет более 600. Основные методы определения элементного состава – инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) на 28 химических элементов и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на 62 химических элемента. Для изучения

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

вещественного состава применялись рентгеновская дифрактометрия, сканирующая электронная микроскопия и f-радиография.

Результаты и обсуждение. В целом, солевые отложения питьевых вод представляют собой карбонатные образования, сложенные на 90-95 % арагонитом или кальцитом. При этом, на примере Байкальского региона, для накипи наблюдается сильная корреляционная связь кальцита с Fe, Cr, Co ($> 0,7$), а арагонита – со Sr (0,7). В качестве примесей могут присутствовать карбонаты Fe, Mn, гидроксиды Fe, сульфаты (барит, гипс), силикаты (монтморрилонит, гемиморфит), определяемые методом рентгеновской дифрактометрии. Сканирующая электронная микроскопия позволила выявить большое количество микроминеральных фаз Ag, Au, Ba, Cu, Ni, Pb, REE, Ta, Zn.

По данным ИНАА и ICP-MS, элементный состав накипи неоднороден и отражает, прежде всего, геохимические особенности воды, из которой они формируются. Матричными элементами в солевых отложениях являются Ca, Na, Fe: содержание этих элементов варьирует в широких пределах, но практически всегда превышает десятки мг/кг. Особенности накопления других химических элементов определяют региональную геохимическую специализацию накипи. Для ее выявления средние значения по регионам были пронормированы к элементному составу накипи воды оз. Байкал, как эталона чистой питьевой воды (табл.).

Таблица

Геохимическая специализация солевых отложений питьевых вод различных регионов (относительно солевых отложений из вод оз. Байкал)

Регион	Геохимический ряд
Томская область	$Zn_{43,1}-Ag_{12,7}-Fe_{3,8}-Sc_{2,5}-Ta_{2,1}-Ba_{1,8}-Sm_{1,5}-Co_{1,4}-Sb_{1,1}-Au_{1,0}$
Челябинская область	$Zn_{35,5}-Ag_{6,4}-U_{4,8}-Sc_{4,3}-Ce_{3,5}-Ba_{3,2}-Sm_{2,7}-Fe=La_{2,0}-Sr_{1,6}-Lu_{1,5}-Ca_{1,4}$
Республика Алтай	$Zn_{64,0}-Ag_{4,2}-Fe_{2,5}-Ta_{2,1}-U_{2,0}-Tb_{1,6}-Sc_{1,5}-Sb_{1,1}$
Павлодарская область, Казахстан	$Zn_{118,6}-Ta_{15,5}-Ag_{11,3}-U_{7,1}-Sb_{3,8}-Fe_{3,1}-Hf_{3,1}-Sc_{3,1}-Sm_{2,1}-Tb_{2,1}-Ba_{1,9}-Co_{1,8}-La_{1,3}-Ce_{1,2}-Sr_{1,2}-Au_{1,2}-Yb_{1,1}-Lu_{1,1}$
Иркутская область, в том числе:	
- правобережье р. Ангара	$Zn_{46,6}-Ag_{8,5}-Ta_{6,4}-Sr_{3,0}-U_{1,8}-Ba_{1,7}-Ce=Rb_{1,4}-Tb_{1,3}-Sc_{1,2}-Ca_{1,1}$
- левобережье р. Ангара	$Zn_{100,5}-Sr_{1,5}-Ag_{1,4}-Tb_{1,1}$
Республика Бурятия, в том числе:	
- Закаменский район	$Zn_{26,4}-Ag_{6,6}-Sr=Ta_{1,4}-U_{1,2}-Ce_{1,0}$
- Боргойская впадина	$Ag_{8,5}-Sr_{6,7}-U_{2,5}-Zn_{2,1}-Ce_{2,0}-La_{1,7}-Sc=Lu_{1,3}-Ba_{1,0}$
- Пригород г. Улан-Удэ	$Zn_{102,4}-U_{17,6}-Ce_{11,2}-Ag_{9,2}-Sr_{1,9}-Sc_{1,6}-La_{1,5}-Tb=Ta_{1,1}$
- Усть-Баргузинская впадина	$Zn_{444,1}-Co_{17,4}-Ag_{15,5}-Ba_{11,4}-Sc=Ce_{6,0}-U_{5,6}-Yb_{4,9}-La_{4,2}-Sb_{4,1}-Sm_{3,1}-Fe_{2,5}-Hf_{2,3}-Lu_{1,8}-Na=Eu_{1,7}-Ta=Th_{1,4}$
- Тункинская котловина	$Ag_{401,2}-Au_{37,2}-Zn_{6,9}-Sr_{2,8}-Fe_{2,5}-Ba_{1,9}$

Примечание: полужирным выделены элементы с коэффициентами концентрации больше 2.

Геохимические особенности солевых отложений питьевых вод обусловлены опосредованным влиянием факторов природно-техногенного характера через воду. В качестве природных факторов формирования элементного состава накипи могут выступать геохимические ореолы месторождений, рудопроявлений, геохимически специализированных комплексов горных пород (Ангаро-Витимский батолит, урановорудные районы, угленосные отложения (Байкальский регион), золоторудные месторождения (Павлодарская область)). Влияние техногенной нагрузки в элементном составе солевых отложений наблюдается при наличии промышленных предприятий, урбанизированных территорий, разрабатываемых и отработанных месторождений (Томск-

Северская промышленная агломерация, НПО «Маяк», подземный ядерный взрыв «Рифт-3», хвостохранилища Джидинского W-Мо комбината).

Высокие показатели накопления химических элементов в накипи питьевых вод, по нашим данным, находятся в корреляционной зависимости с показателями заболеваемости, как общей, так и специфичной (заболевания пищеварительной системы, системы кровообращения, новообразования и т.д.).

Заключение. Солевые отложения питьевых вод можно рассматривать как индикаторную среду. Исследования показывают, что элементный состав накипи зависит от особенностей водовмещающих пород, а также степени антропогенной нагрузки. Данные могут быть использованы для оценки качества вод, металлогеническом прогнозировании, эколого-геохимической оценке территорий со смешанным проявлением природно-техногенных факторов.

Литература

1. Башкин В.Н. Биогеохимия. – М.: Научный мир, 2004. – 584 с.
2. Волкотруб Л. П., Егоров И. М. Питьевая вода Томска. Гигиенический аспект. – Томск : Изд-во НТЛ, 2003. – 196 с.
3. Горбунов В.В. Вода дарит здоровье. – Москва: Изд-во Советский спорт, 1990. – 32 с.
4. Бочкарев Г.Р. Влияние электрохимической обработки воды на форму кристаллизации карбоната кальция / Г.Р. Бочкарев, А.А. Величко // Известия ВУЗов. Строительство. – 2006. – № 9. – С. 53-57.
5. Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения / Л.П. Рихванов, Е.Г. Язиков, Ю.И. Сухих и др.; под ред. А.Г. Бакирова. – Томск: Курсив, 2006. – 216 с.
6. Язиков Е.Г. Индикаторная роль солевых образований в воде при геохимическом мониторинге / Е.Г. Язиков, Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская // Известия ВУЗов. Геология и разведка. – 2004. – № 1. – С. 67-69.
7. Язиков Е.Г. Особенности элементного состава солевых образований питьевых вод юга Томской области / Е.Г. Язиков, Л.П. Рихванов, Н.В. Барановская и др. // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2009. – № 4. – С. 375-381.
8. Монголина Т.А. Элементный состав солевых отложений питьевых вод Томской области / Т.А. Монголина, Н.В. Барановская, Б.Р. Соктоев // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 1. – С. 204-211.
9. Робертус Ю.В. Особенности химического состава солевых отложений подземных питьевых вод Республики Алтай / Ю.В. Робертус, Л.П. Рихванов, Б.Р. Соктоев // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т. 324. – № 1. – С. 190-195.
10. Соктоев Б.Р. Геохимическая характеристика солевых отложений питьевых вод Байкальского региона / Б.Р. Соктоев, Л.П. Рихванов, Т.Т. Тайсаев и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2014₁. – Т. 324. – № 1. – С. 209-223.
11. Соктоев Б.Р. Солевые образования питьевых вод как индикаторная среда в эколого-геохимических и металлогенических исследованиях / Б.Р. Соктоев, Л.П. Рихванов, Ш.Ж. Усенова и др. // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014₂. – № 1(84). – С. 40-45.
12. Rikhvanov L. Evaluation of drinking water according to geochemical composition of its salt deposition / L. Rikhvanov, N. Baranovskaya, B. Soktoev et al. // Proceedings of 8th International Conference «Environmental Engineering». – Vilnius, Lithuania, 2011. – P. 337-342.
13. Taphaeva A.E. Geochemical specialization of limescale of water sources illustrated by two regions in Siberia / A.E. Taphaeva, T.T. Taisaev, L.P. Rikhvanov et al. // Contemporary Problems of Ecology. – 2010. – Vol. 3. – № 4. – P. 498-507.

Г.М. Батракова, И.Н. Ташкинова

ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКИХ ОБСЛЕДОВАНИЙ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ ДЛЯ BROWNFIELD-ПРОЕКТОВ

G. Batrakova, I. Tashkinova

EVALUATION OF GEOECOLOGICAL SURVEY OF CONTAMINATED AREAS FOR BROWNFIELD-PROJECTS

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

E-mail: galapstu@mail.ru

Аннотация. Управление промышленными территориями часть градостроительного планирования и экономического развития поселений. Обоснование экологической безопасности в *brownfield*-проекте ведется по направлениям обращения с отходами и рекультивации загрязненных территорий. По результатам геоэкологических исследований в проектах ликвидации промышленных территорий определяется уровень опасности загрязнения и выбирают меры по восстановлению территории. Проанализирован международный опыт оценки уровня опасности почв промышленных территорий.

Abstract. Management of industrial areas of the urban planning and economic settlements development. Rationale for environmental safety in brownfield-project conducted in areas of waste management and contaminated site remediation. Based on the results of geo-ecological research projects elimination of industrial areas determined by the level of danger of pollution and measures to restore the selected area. It analyzes the international experience of assessing the level of threat of soil of industrial areas.

В территориальном планировании большой интерес для освоения представляют земли промышленного назначения предприятий, закрытых по причинам нерентабельности, технического и морального устаревания. Эти территории, как правило, размещены на землях застроенных территорий и хорошо обеспечены инфраструктурой (коммуникации, транспорт и др.). Известно, что разработка проекта ликвидации объектов и санации промышленных территорий является сложным и многоэтапным процессом, требующим учета мнений всех заинтересованных сторон и взаимодействия органов муниципального управления, контролирующих структур, собственников, инвесторов, населения [1,2]. При этом вопросы реновации территорий закрытых и выведенных из эксплуатации производств не достаточно проработаны в нормативном и методическом аспекте, в том числе с позиций оценки экологической безопасности.

После консервации производственных мощностей промышленная территория может быть фактически непригодной для дальнейшего использования из-за разных уровней ее загрязнения. Высокий уровень загрязнения почв и грунтов промышленных территорий характерен для площадок основного производственного цикла, а в ряде случаев, и вспомогательных технологических производств (участки хранения сырья, площадки временного хранения товарного продукта, заводские транспортные магистрали и коммуникации), а также территорий, отведенных для накопления отходов (шламонакопители, площадки временного хранения отходов), и транспортные коммуникации. На территории закрытых производств часто размещены габаритные отходы демонтированного оборудования, отмечается захламливание строительными и промышленными отходами, бытовым мусором. Кроме того, факты изменения рельефа, связанные с приспособлением площадей под нужды промышленных объектов, например, создания зон разрывов и искусственных препятствий на пути распространения аварийных факторов, в свое время потребовали специальной выемки грунта и вертикальной планировки участков с последующим формированием насыпного слоя почв - техноземов. Интенсивность загрязнения техноземов и почв промышленных площадок связана с нештатными ситуациями в период предшествующей деятельности и способами, использованными для ликвидации разливов, просыпей и т.п.

При разработке проектной документации ликвидации производств, в современной терминологии - *brownfield*-проекты, можно выделить несколько приоритетных направлений (рис.):

- решения по безопасности применения методов сноса/демонтажа объекта(ов) капитального строительства и инженерной инфраструктуры (при необходимости);
- решения о вывозе и утилизации отходов, накопленных в предшествующий период и образованных при сносе/демонтаже;
- обоснование мероприятий по рекультивации и благоустройству земельного участка.

1. Здания и сооружения	административные здания, производственные цеха, бытовые сооружения, ангары, лаборатории и др.
2. Территории промышленных площадок	загрязненный почвенно-грунтовый слой и растительный покров
3. Технологическое оборудование	печи, конвейеры, реакторы, подъемники, емкости и др.
4. Коммуникации	сети водоснабжения и водоотведения, в т.ч. промышленная канализация, наземные эстакады и продуктопроводы; электрические сети, теплосети и др.
5. Промышленные отходы и места их размещения	промышленные стоки и шламы, отработанные сорбенты, химические реактивы, отходы производства, остатки сырья, брак и др.

Рис. Материальные потоки, формирующие экологически значимые виды воздействия при ликвидации промышленного объекта

При разработке проекта рекультивации загрязненных промышленных территорий необходимы геоэкологические исследования [3,4]. Исходными данными для оценки уровня загрязнения техноземов и естественного почвенно-грунтового слоя всей территории являются:

- анализ предшествующей деятельности (технологические процессы, виды сырья и товарной продукции, истории аварийных ситуаций и др.) и обоснование приоритетных загрязняющих веществ с учетом токсичности, способности к миграции, накоплению и др.;
- характеристика условий территории, почв и грунтов (морфологический и гранулометрический состав, агрохимические свойства и условий, препятствующих самоочищению);
- выбор методов санации на основе критериев достаточности снижения загрязнения с учетом направлений использования территории и способности техноземов и почв на территории промышленных площадок к самоочищению.

При оценке степени загрязнения территорий промышленного назначения, как правило, выявляется неоднородность состава почв, различия по видам и уровню загрязнения. Важно и то, что оценка загрязнения проводится по результатам количественного химического анализа содержания загрязняющих веществ, но анализа загрязнения почв имеется незначительное число утвержденных методик, в связи с этим адаптированные методы анализа должны иметь необходимое число повторных определений для получения достоверных результатов, а вопросы пробоподготовки требуют предварительной проработки.

Важным при обосновании методов восстановления нарушенных земель и рекультивации загрязненных территорий является вопрос оценки уровня загрязнения техноземов и почв. При оценке результатов исследований применяются допустимые уровни содержания загрязняющих веществ, установленные в России, но имеющиеся нормативы не учитывают направление повторного использования территории после ликвидации объекта; отсутствуют критерии допустимого содержания большого количества органических веществ, важных при оценке загрязнения территорий химических производств. В этой связи важен накопленный в ряде стран ЕС, Канаде и США опыт

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга реновации территорий промышленного назначения, разработки и реализации *brownfield*-проектов [5].

В Нидерландах действуют документ для оценки качества почв, содержащий сведения о фоновом состоянии почв, о целевых показателях качества и критериях загрязнения и принятия решения о неотложности и масштабах вмешательства (очистки, удаления, захоронения и проч.). Перечень загрязняющих веществ разбит на несколько категорий и включает тяжелые металлы, неорганические анионы, ароматические и полициклические ароматические углеводороды, а также хлорированные углеводороды.

Немецкие нормативы качества почв установлены в целях защиты подземных вод от загрязнения; при этом критерии загрязнения зависят от зоны (пояса) охраны источника подземных вод, типа и проницаемости почв. Кроме того, стандарты оценивают загрязнение с позиций направления использования исследуемых площадок в будущем.

При оценке качества окружающей среды в США используют стандарты содержания в почвах и грунтовых водах опасных химических веществ и нефтяных углеводородов. Сравнение концентраций этих соединений на исследуемых участках с их стандартами позволяет количественно оценить меру потенциальной опасности, которую могут представлять загрязняющие вещества для здоровья человека, общественного благосостояния и окружающей среды. Такой подход к оценке качества окружающей среды в США называют определением или характеристикой риска загрязнения. В зависимости от степени загрязнения почв и грунтовых вод выделяют уровни опасности (отсутствие значительного риска; неминуемый риск; значительный риск), для двух последних уровней опасности разработаны специальные методы восстановления и рекультивации.

В Финляндии оценка степени загрязнения и определение необходимости очистки грунта основана на возможной опасности для населения и окружающей среды. При оценке учитывают концентрации, общее количество, свойства, местонахождение и фоновое содержание вредных веществ, риск загрязнения грунтовых вод, распространение загрязняющих веществ по территории, характер использования территории, длительность воздействия вредных веществ, синергетические эффекты и другие показатели. На территориях, где фоновое содержание превышает пороговое значение, порогом считается фон. Уровень загрязнения делится на две категории и для земель промышленности, транспорта, мест складирования отходов допустимы высокие значения загрязнения.

При сравнении отечественного и зарубежного опыта нормативного регулирования вопросов восстановления земель, нарушенных и загрязненных в результате производственной деятельности, очевидно, что российское законодательство в этой сфере несовершенно, остается актуальной проблема гармонизации стандартов различных стран. При использовании в качестве критериев безопасности европейских или американских стандартов, необходимо предусматривать выполнение полного цикла инженерно-экологических изысканий и проведение геоэкологических исследований после всех стадий рекультивации загрязненных площадок.

Литература

1. А.В. Головин. Интеграция промышленных территорий в городскую среду // Вестник ПГТУ. Урбанистика. 2011.- №3.- с.7-20.
2. Г.М. Батракова, И.Н. Ташкинова. Задачи геоэкологического обследования загрязненных территорий при обосновании способа их деконтаминации // Вестник ПНИПУ. Урбанистика. 2013.- №3. – с.158-171.
3. Сорокин Н.Д. Пособие по разработке раздела «Перечень мероприятий по охране окружающей среды» в составе проектной документации. – СПб.: Знание, 2013. – 545 с.
4. Оценка состояния почв и грунтов при проведении инженерно-экологических изысканий: моногр. / под ред. А.С. Курбатовой, В.Н. Башкина; Науч.-исслед. и проект.-изыскат. ин-т экологии города. – М.: Научный мир, 2005. – 180 с.
5. Технический отчет проекта «Гармонизация экологических стандартов (ГЭС II). 10.4а – Нормирование и оценка качества почв и грунтов производственных площадок» / Рос. хим. технол. ин-т, НПО «Тайфун», GTZ International Services GmbH. – М., 2008. – 23 с.

А.Р. Ялалтдинова^{1,2}, Н.В. Барановская¹, Дж. Ким², Л.П. Рихванов¹
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО
ИССЛЕДОВАНИЯ С ЦЕЛЬЮ ОЦЕНКИ ТОКСИЧНОСТИ
ЗАГРЯЗНЕНИЯ ДЛЯ ЧЕЛОВЕКА И ЭКОСИСТЕМЫ

A.R. Yalaltdinova^{1,2}, N.V. Baranovskaya¹, J. Kim², L.P. Rikhvanov¹
USING THE BIOGEOCHEMICAL STUDIES RESULTS TO ASSESS THE
HUMAN TOXICITY AND ECOTOXICITY

¹Томский политехнический университет, Томск, Россия, ² Технологический университет Труа, г. Труа, Франция. E-mail: yalaltdinova.aly@mail.ru

Аннотация. В статье рассматривается пример применения результатов биогеохимических исследований, проведенных на территории г. Усть-Каменогорск, с использованием листьев тополя черного, как для оценки загрязнения окружающей среды, так и для оценки степени токсичности данного загрязнения для человека и экосистемы. Анализ 29 химических элементов позволил выявить специфику загрязнения территории и сделать предположения о возможных источниках выбросов. Степень воздействия была оценена с помощью введения полученных результатов в модель USEtox, позволяющую рассчитать токсичность выбросов промышленных предприятий на территории города. Наибольшая токсичность для человека и экосистемы от суммарного выброса 8 элементов (Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Sb, Zn) была зафиксирована вблизи свинцово-цинкового комбината.

Abstract. The paper presents an example of application of biogeochemical studies on black poplar leaves to assess as the environmental pollution as human and ecosystem toxicity in Ust-Kamenogorsk city. The analysis of 29 chemical element concentrations revealed the peculiarities of the territory contamination and made it possible to suggest probable emission sources. The impact degree on the environment was evaluated by introducing the obtained results into the USEtox model that allowed to calculate the toxicity of the emissions from industrial enterprises in the city. The highest human toxicity and ecotoxicity from the total emission of 8 elements (Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Sb, Zn) was observed near to the lead-zinc plant.

Биогеохимические исследования в экологических целях в том виде, как мы их знаем в настоящее время, начали активно развиваться в 1970-ые годы [1, 2], особое внимание было уделено содержанию свинца [3, 4]. Исследования проводились с использованием как мхов, лишайников, так и высших растений. В последующем было установлено, что первые хоть и являются эффективными биоиндикаторами, на антропогенно измененных территориях применение высших растений является более обоснованным, в силу их широкого распространения, относительной легкости видового определения и толерантности к загрязнителям, кроме того, листва, как правило, доступна в значительных количествах и не составляет труда рассчитать период, за который происходило накопление загрязняющих веществ [5-7].

Вслед за использованием растений для оценки состояния окружающей среды появилась идея об использовании полученных данных для оценки воздействия загрязнения на живые организмы в целом и, в частности, на человека. Так в 1993 году Б. Маркерт [8] писал, что биоиндикация и биомониторинг - это не просто инструмент мониторинга окружающей среды, а это комплексная оценка с целью получения общей картины загрязнения и дальнейшего развития в интересах профилактики здоровья человека и окружающей среды.

Целью данной работы было проведение биогеохимических исследований на территории г. Усть-Каменогорска и попытка применения этих данных для расчета токсичности загрязнения окружающей среды для человека и экосистемы.

В качестве биомонитора (организма, содержащего информацию о количественных аспектах качества окружающей среды [8]) был выбран тополь черный, который обладает относительной устойчивостью к загрязнителям, что отражается на элементном составе его листьев [6, 9-11], и широко распространен на территории городов бывшего СССР.

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

Таким образом, в августе 2011 года был произведен отбор 101 пробы листьев тополя по равномерной сети на территории г. Усть-Каменогорска, одного из эпицентров Восточно-Казахстанской техногенной биогеохимической провинции. С каждого дерева было собрано порядка 20 листьев, по возможности одного размера и возраста, чтобы в последующем обеспечить представительность усредненной пробы. Отбор проводился по возможности с различных ветвей со всех сторон кроны примерно на высоте 1,7-2 м, на уровне органов дыхания человека. Листья были промыты небольшим количеством дистиллированной воды, чтобы исключить процесс осаждения частиц на поверхность листа без проникновения в живой организм, и просушены при комнатной температуре. Далее пробы были озолены в муфельной печи при температуре 550°C в течение 2 часов.

В рамках биогеохимического исследования было проведено измерение содержания 29 химических элементов, 28 из которых были определены инструментальным нейтронно-активационным анализом на базе исследовательского реактора ИРТ-Т Томского политехнического университета (аналитик А.Ф. Судыко), бериллий же был оценен методом дугового атомно-эмиссионного анализа на базе Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (аналитик И.Е. Васильева).

Полученные данные были сопоставлены со «стандартным растением», элементный состав которого был рассчитан и обобщен Б. Маркертом в 1992 году на примере «среднестатистического стандартного человека» [12]. Был выделен широкий спектр специфичных для данной территории элементов, содержание которых превышено более чем в 3 раза: Be_{33} – Ta_{13} – $\text{Zn}_{9,4}$ – $\text{U}_{7,9}$ – $\text{Th}_{6,6}$ – $\text{Na}_{6,2}$ – $\text{Co}_{5,7}$ – $\text{Br}_{4,8}$ – $\text{Sr}_{3,9}$ – $\text{As}_{3,8}$ – $\text{Sb}_{3,2}$. Обращают на себя внимание первые четыре элемента в биогеохимическом ряду, превышение содержания которых отмечается более, чем в 7 раз. Причем есть основание предполагать, что источников Be, Ta и U является Ульбинский металлургический завод, в состав которого входит производство урана, бериллия, тантала и ниобия [13]. А Zn, вероятно, поступает в окружающую среду от свинцово-цинкового комбината «Kazzinc» [14], сопутствующими элементами этого производства могут также являться As и Sb.

Параллельно с этим результаты аналитических исследований были применены для оценки воздействия жизненного цикла (ОЦВЖ) (оценки величины и значимости возможных воздействий на окружающую среду для системы жизненного цикла продукции от сырья до окончательного размещения в окружающей среде [15]). Целью ОЦВЖ является «перевод» выбросов в потенциальное воздействие на окружающую среду, которые оцениваются количественно и выражаются через характеристические коэффициенты. Существуют различные методы и модели расчета, кроме того базы данных с уже рассчитанными значениями коэффициентов, например, токсичности для человека при выбросе в воздух 1 кг загрязняющего вещества в густонаселенном городе. Нами для расчетов была выбрана модель USEtox [16] и применена в общем случае для расчета суммарного воздействия (канцерогенного и неканцерогенного) от выброса химических компонентов в городской воздух, а коэффициенты взяты из электронной базы данных Ecoinvent (<http://db.ecoinvent.org/>). Степень воздействия была рассчитана по формуле:

$$IS = \sum_i \sum_x C_{x,i} * M_{x,i} ,$$

где IS – степень воздействия, например токсичность для человека (случаев), $C_{x,i}$ – характеристический коэффициент вещества x выпущенного в среду i (случаев/кг), $M_{x,i}$ – выброс вещества x в среду i (кг).

Токсичность для экосистемы выражается в единицах $\text{PAF} * \text{м}^3 * \text{день} / \text{кг}_{\text{выброс}}$, где PAF – потенциально затрагиваемая фракция; токсичность для человека - $\text{случаев} / \text{кг}_{\text{выброс}}$. Но для простоты результаты чаще представляются в обобщенном виде через Относительную токсическую единицу (STU).

Поскольку результаты биогеохимических исследований были получены в мг/кг, зная площадь и вес листа, был произведен пересчет в $\text{мг} / \text{м}^2$. И эти данные были использованы в качестве количественного значения «выбросов», на наш взгляд это полнее отражает

степень загрязненности атмосферного воздуха, поскольку в отличие от прямых измерений, позволяет отразить накопленное за определенный, относительно долгий период воздействие, а также, в некоторой степени учесть синергизм и антагонизм взаимодействия загрязняющих компонентов.

Существенным недостатком является невозможность учесть все загрязняющие вещества, в частности специфичные для данной территории, в силу недостатка информации в базе данных. В данной исследовании в расчете степени воздействия были учтены 8 элементов (Ag, As, Ba, Be, Co, Cr, Sb, Zn). Наибольший вклад в показатель, порядка 95%, вносит цинк, имеющий как самые высокие характеристические коэффициенты, так и наибольшие концентрации на изученной территории. Поэтому карта суммарной степени воздействия (рис. 1) совпадает с распределением цинка на территории города, максимальные показатели токсичности (более 1,17 случаев токсичности для человека на км² и более 1 278 387 СТУ - для экосистемы) наблюдается вблизи промплощадки Казцинк. Но при дальнейшем изучение и оценке воздействия еще неизученных элементов вполне вероятно, что ареолы сместятся, что представляет интерес в частности для жителей городов при выборе наиболее подходящего места жительства.

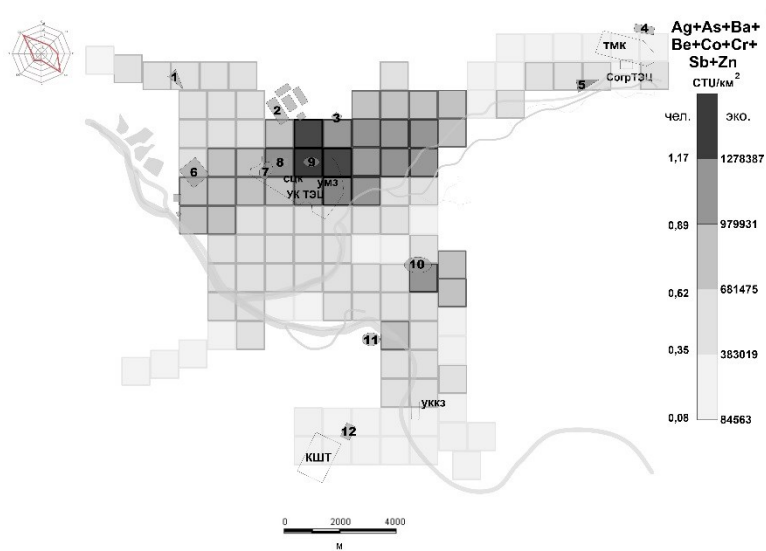


Рис. 1. Карта суммарной степени воздействия (токсичности для человека и экосистемы) на территории г. Усть-Каменогорска

• - точка опробования; - река; - предприятия; - склады отходов:



условные площадки, размером 1 км², на которых производился расчет токсичности;

1 – золоотвал №3 УК ТЭЦ; 2 – хвостохранилище АО «УМЗ»; 3 – пруд накопитель стоков УККЗ; 4 – полигон захоронения и шламонакопитель №3 АО «УК ТМК»; 5 – золоотвал №1 Согринской ТЭЦ; 6 – золоотвал №2 УК ТЭЦ; 7 – терриконы АО «Казцинк»; 8 – отвальное поле АО «Казцинк»; 9 – старое хвостохранилище АО «УМЗ»; 10 – городская свалка твердых бытовых отходов; 11 – бывший склад удобрений и ядохимикатов; 12 – пруд накопитель ливневых стоков КШТ [на основе материалов карты [17] с дополнениями автора].

Таким образом, приведенный пример использования данных биогеохимических исследований для расчета токсичности загрязнения имеет как преимущества, так и недостатки. С одной стороны, в ранее проведенных исследованиях практически отсутствуют карты распределения воздействия, поскольку чаще всего используются данные инвентаризации предприятий или данные со стационарных постов, что дает ограниченные в пространстве и во времени (в силу дороговизны ежедневных измерений) результаты. А биогеохимические исследования можно проводить крупномасштабно, оценивая воздействие за определенный период времени. Изучение живых организмов дает более объективные результаты. С другой стороны, растения накапливают элементы не

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

только из атмосферы, но в то же время, пути поступления загрязнителей в организм человека также не до конца изучены. Недостаток данных также компенсируется расширением и доработкой баз данных. Другими словами, данная методика требует проведения дальнейших исследований и разработок.

Литература

1. Goodman G.T. Plants and soils as indicators of metals in the air / G.T. Goodman, T.M. Roberts // *Nature*, Lond. – 1971. – 231. – pp. 287-292.
2. Little P. A study of heavy metal contamination of leaf surfaces. // *Environmental Pollution*. – 1973. – 5. – pp. 159-172.
3. Comparative survey of lead at selected sites / J.L. Everett et al. // *Food and Cosmetics Toxicology*. – 1967. – 5. – pp. 29-35.
4. Ruhling A. An ecological approach to the lead problem / A. Ruhling, G. Tyler // *Botaniska Notiser*. – 1968. – 121. – pp. 321-342.
5. Mulgrew A. Biomonitoring of air quality using plants. *Air Hygiene Report* / A. Mulgrew, P. Williams. – 2004. – No. 10. – pp. 1-100.
6. A study of air pollution with heavy metals in Thessaloniki city (Greece) using trees as biological indicators/ T. Sawidis et al. // *Environmental contamination and toxicology*. – 1995. – Vol. 28. – № 1. – pp. 118-124.
7. Wittig R. General aspects of biomonitoring heavy metals by plants. In: Markert B. (Ed.), *Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Environment*. – VCH, Weinheim, 1993. – pp. 3-27.
8. Markert B. (Ed). *Plants as Biomonitors-indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*. – VCH, Weinheim, 1993. – 645 p.
9. Trace element biomonitoring by leaves of *Populus nigra* L. from Western Anatolia, Turkey. / S. Baslar et al. // *Journal of Environmental Biology* – 2005. – 26. – pp. 665-668.
10. Testing applicability of black poplar (*Populus nigra* L.) bark to heavy metal air pollution monitoring in urban and industrial regions / A.N. Berlizov et al. // *Science of the Total Environment*. – 2007. – 372. – pp. 693–706.
11. Heavy metal distribution in Bulgaria using *Populus nigra* ‘Italica’ as biomonitor / R. Djingova et al. // *Science of the Total Environment*. – 1995. – 172. – pp. 151-158.
12. Markert B. Establishing of “reference plant” for inorganic characterisation of different plant species by chemical fingerprinting // *Water Air Soil Pollut.* – 1992. – 64. – pp. 533–538.
13. Ульбинский металлургический завод [Официальный сайт]. URL: <http://www.ulba.kz/> (дата обращения: 17.02.2015).
14. Kazzinc [Официальный сайт]. URL: <http://www.kazzinc.com/> (дата обращения: 17.02.2015).
15. ГОСТ Р ИСО 14040-2010 Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Принципы и структура. – М., 2010. – 17 с.
16. USEtox™ User manual. Huijbregts M. et al. [Электронный ресурс] – 2010. – 23 p. – Режим доступа: http://www.usetox.org/sites/default/files/support-tutorials/user_manual_usetox.pdf
17. Комплексная оценка экологии и здоровья населения промышленного города / А.Б. Самакова и др. – Алматы: Багира ЛТД, 2005. – 300 с.

Ш.Ж. Арынова¹, Л.П. Рихванов²

РАЙОНИРОВАНИЕ ТЕРРИТОРИИ ПАВЛОДАРСКОЙ ОБЛАСТИ ПО ГЕОХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ НАКИПИ ИЗ ПИТЬЕВЫХ ВОД

Sh. Zh. Arynova¹, L.P. Rikhvanov²

ZONING OF PAVLODAR OBLAST' TERRITORY BASED ON GEOCHEMICAL INDEXES OF SCALES IN DRINKING WATER

Инновационный Евразийский университет, г. Павлодар, ул. Ломова 45
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, пр. Ленина д. 30, E-mail: shinar_uzh@mail.ru

Аннотация. Для определения качества питьевых вод в роли индикатора выступили солевые отложения питьевых вод (накипь), которые были отобраны на территории Павлодарской области (Республика Казахстан). Полученные аналитические данные определили геохимическую специфику каждого района изученной территории, которая находится под воздействием сочетанных факторов различного происхождения.

Abstract. Salt deposits in drinking water (scales) sampled in Pavlodar Oblast' (the Republic of Kazakhstan) serve as an indicator of drinking water quality. The obtained analytical data determine the geochemical specificity of each area of the studied territory underwent the influence of a combination of factors of different nature.

Солевые отложения питьевых вод (накипь) несут важную геохимическую информацию, в том числе могут выступить в качестве объекта изучения и оценки экологической обстановки территории, что, в свою очередь, позволяет выделить неблагоприятные участки, обусловленные сложным сочетанным воздействием на окружающую среду, факторов как техногенного, так и природного характера [1-4].

Солевые отложения питьевых вод могут быть рассмотрены как гигиенический показатель качества воды, имеющий прямое влияние на уровень заболеваемости населения [5, 6].

Накипь в качестве объекта исследования была выбрана по нескольким причинам: во-первых, среда депонирующая, накопленная в течение долгого времени, во-вторых, достаточно проста при отборе и подготовке проб к анализу.

Целью настоящей работы явилось определение особенностей районов территории исследования (Павлодарская область, Республика Казахстан) по геохимическим особенностям солевых отложений питьевых вод (накипь).

Павлодарская область представляет собой территорию, имеющий особый интерес в экологическом смысле, поскольку включает в себя комплексы как техногенного характера, так и природного.

Авторами был исследован 51 населенный пункт, в которых отобрано 169 проб солевых отложений питьевых вод в период с 2011 по 2014 гг. Среди них как территории сельского, так и городского типа.

При отборе проб мы руководствовались рекомендациями, описанными в патенте № 2298212 «Способ определения участков загрязнения ураном окружающей среды» [7]. Солевые образования питьевых вод отбирались из эмалированной посуды (чайник, кастрюля), в которых неоднократно кипятилась вода, при помощи ножа из нержавеющей стали постукиванием по стенкам посуды, после ее высушивали при комнатной температуре. Далее проба в лабораторных условиях истиралась в агатовой ступке до порошкового состояния и упаковывалась в алюминиевую фольгу по 100 мг и отправлялась на анализ. В качестве метода исследования использовался инструментально нейтронно-активационный в ядерно-геохимической лаборатории кафедры ГЭГХ ТПУ (аналитик – старший научный сотрудник Судыко А.Ф), имеющей аккредитацию (№ РОСС RU.0001.511901) и аттестованные методики (№ 410-ЯФ). Контроль проводился с помощью стандартного образца (ГСО 7126-94) состава Байкальского ила БИЛ-1.

Секция 4. Проблемы экологического нормирования нагрузок токсикантов на окружающую среду, новые методические подходы к организации биогеохимического мониторинга

Анализ полученных геохимических данных говорит о высоком содержании химических элементов в накипи питьевых вод, широком диапазоне (Na, Ca, Fe, Zn, Sr, Ba) колебания уровней концентрации. Группу химических элементов, содержание которых в накипи превышают единицы, десятки мг/кг и выше, составляют Cr, Co, As, Br, Rb, Sb, La, Ce, Nd, U. Неоднородность распространения данных химических элементов, которая отражается в показателях коэффициента вариации, в свою очередь, указывает на многофакторность оказываемого влияния, которому подвергается химический состав солевых отложений питьевых вод. В ходе проведения исследования были получены многочисленные аналитические данные, которые позволили охарактеризовать сложившуюся эколого-геохимическую ситуацию на территории как всей области, так и каждого района в отдельности.

Содержание химических элементов в солевых отложениях питьевых вод были пронормированы относительно данных накипи воды из озера Байкал, вода которого может рассматриваться как эталон качества [8]. Полученные результаты позволили говорить о том, что каждый район Павлодарской области отличается своей ярко выраженной геохимической специализацией. Так, например наибольшее количество химических элементов отмечается в Иртышском районе (18 из 27). Приоритетными элементами в накипи этого района (коэффициент концентрации больше 10) являются: Zn, Ta, Sb, Hf, Co, Sc. По сравнению с другими районами накипь отличается высоким содержанием в ней редкоземельных элементов. Причины концентрирования в этом районе такого большого количества химических элементов пока остаются непонятными. Можно предполагать, что в этом районе на глубине залегают гранитоиды, несущие редкометальную минерализацию.

Близким к нему по геохимическим показателям накипи (16 из 27 показателей) является Аксуский район. Накипь данного района отличается золото-серебряной специализацией. Известно, что в этом районе локализуется Майкаинское рудное поле, в рудах месторождений которого содержание золота достигает 58,7 г/т, а серебра 2277 г/т [9].

Для Железинского района специфичен Nd с наиболее высоким коэффициентом концентрации по сравнению с другими районами.

Относительно геохимически схожи Лебяженский, Майский и Экибастузский районы, при этом последний с коэффициентом концентрации серебра больше 10. Как нам представляется, такая высокая концентрация объясняется близостью расположения месторождения Алпыс, в рудах которого среднее содержание серебра составляет 50,4 г/т [10].

Все вышеизложенное относится к территориям, включающим в себя только сельские населенные пункты с низкой антропогенной нагрузкой.

Результаты исследования на городских территориях показали, что большинство химических элементов, коэффициент концентрации которых превышает 1 принадлежат накипи питьевых вод г. Аксу (14 из 27).

Солевые отложения питьевых вод городов Павлодара (13 из 27) и Аксу имеют сходные химические элементы, коэффициент концентрации которых превышают 1: Zn, Ta, Ag, U, Fe, Sm, Sb, Sc, Tb, Co. Однако есть элементы, которые характерны для накипи каждого конкретного города, например для Павлодара – Ba, Sr, La; для Аксу – Hf, Au, Nd, Ce, что может быть связано с влиянием различных техногенных комплексов. Так, например, стронций и барий имеет высокий коэффициент концентрации не только в накипи, но и в листьях тополя черного, а последний элемент накапливается и в волосах человека [11,12]. В Павлодаре основными источниками загрязнения являются химический, нефтеперегонный, алюминиевый заводы, ТЭЦ 1, 2, 3 и другие. Кроме того, существуют спутники данных объектов – пруды-накопители-испарители, шламо-золоотвалы, свалки твердых отходов [13].

Что касается города Аксу, здесь повышенное содержание золота, как уже отмечалось выше, связано с влиянием природного фактора. При этом нахождение остальных элементов связано с деятельностью Аксуского завода ферросплавов и электрической станцией, на долю которой приходится 16% всей вырабатываемой электроэнергии в стране.

Солевые отложения питьевых вод города Экибастуз в своем составе содержат 4 элемента с высоким коэффициентом концентрации – Zn, Ag, U, Nd.

В целом, для солевых отложений питьевых вод Павлодарской области характерно преимущественно наличие трех элементов (Zn, Та и Ag), а также достаточно близкого к ним по коэффициенту концентрации U. Так как Zn является сквозным элементом для изучаемой минеральной матрицы региона, имеющим коэффициент концентрации относительно воды озера Байкал практически во всех (за исключением Щербактинского) районах области больше 10, то можно утверждать, что Та, Ag, U определяют специфику солевых образований питьевых вод Павлодарской области.

Солевые отложения питьевых вод могут быть использованы как один из показателей качества воды, как один из способов выявления прогнозных площадей с возможной локализацией месторождений и определения экологически неблагополучных населенных пунктов.

Литература

1. Язиков Е.Г. Экогеохимия урбанизированных территорий Юга Западной Сибири: автореф. дис. ... докт. геол.-минер. наук. – Томск, 2006. – 47 с.
2. Язиков Е.Г., Рихванов Л.П., Барановская Н.В. Солевые образования – индикатор загрязнения среды при геохимическом мониторинге // Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде: Докл. II Междунар. научно-практ. конф. – Семипалатинск, Казахстан. – Т.2 – Семипалатинск, 2002. – С. 426-432.
3. Язиков Е.Г., Рихванов Л.П., Барановская Н.В. Индикаторная роль солевых образований в воде при геохимическом мониторинге // Известия вузов. Геология и разведка. – 2004. - № 1.- С. 67-69.
4. Язиков Е.Г., Барановская Н.В., Рихванов Л.П. Использование солевых образований (накипи) для целей геохимического районирования территорий // Современные проблемы геохимии, геологии и поисков месторождений полезных ископаемых: Матер. Междун. научной конф., посвящ. столетию со дня рождения акад. К.И. Лукашева, 14-16 марта 2007 г. – Минск, Беларусь, 2007.- С. 252- 254.
5. Монголина Т.А. Геохимические особенности солевых отложений (накипи) питьевых вод как индикатор природно-техногенного состояния территории: автореф. дис. ... канд. геол.- мин. Наук. - Томск, 2011. – 21 с.
6. Монголина Т.А., Барановская Н.В., Соктоев Б.Р. Элементный состав солевых отложений питьевых вод Томской области // Известия ТПУ. – 2011. - Т. 319. №1. – С. 204-211.
7. Способ определения участков загрязнения ураном окружающей среды: патент Рос. Федерация № 2298212; заявл. 04.07.2005; опубл. 27.04.2007, Бюл. № 12. – 6 с.
8. Соктоев Б.Р., Рихванов Л.Л., Усенова Ш.Ж., Монголина Т.А., Барановская Н.В. Солевые образования питьевых вод как индикаторная среда в эколого-геохимических и металлогенических исследованиях // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. - № 1(84). – С. 40-45.
9. Справочник месторождений Казахстана. URL: http://geology.gov.kz/ru/informatsiya/spravochnik-mestorozhdenij_kazakhstana/tverdye-poleznye-iskopaemye/item/майкаинское-рудное-поле-2 (дата обращения: 27.11.2014).
10. Справочник месторождений Казахстана. URL: http://geology.gov.kz/ru/informatsiya/spravochnik-mestorozhdenij_kazakhstana/tverdye-poleznye-iskopaemye/item/алпыс-5 (дата обращения: 27.11.2014).
11. Асылбекова Г.Е. Оценка экологического состояния урбоэкосистемы г. Павлодара с использованием растительных объектов: автореф. дис. ... канд. биол. наук. - Новосибирск, 2010. – 24 с.
12. Корогод Н.П. Оценка качества урбоэкосистемы в условиях г. Павлодара по данным элементного состава волос детей: автореф. дис. ... канд. биол. наук. - Томск, 2010. – 24 с.
13. Шаймерденов Н.Р. Водные ресурсы Павлодарской области.– Павлодар, 2002. – 132 с.

И.Н. Ивановская

ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ВОСПИТАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ В СОВРЕМЕННОЙ ШКОЛЕ

I.N. Ivanovskaya

ENVIRONMENTAL EDUCATION IN MODERN SCHOOL

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

E-mail: irina@geokhi.ru

Аннотация. Рассмотрены вопросы современного экологического воспитания при формировании гармонически развитой личности, бережного отношения к природе и развития целостного восприятия мира. Обсуждаются проблемы современного образования и подчеркивается роль идей В.И. Вернадского в организации процесса формирования интеллекта подрастающего поколения.

Abstract. The issues of modern environmental education in the development of harmonious person, careful relation to nature and holistic perception of the world are touched on. The problems of modern education are discussed, and the role of V.I. Vernadsky ideas of intelligence formation in the rising generation is emphasized.

В наши дни перед человечеством стоит вопрос о необходимости изменения своего отношения к природе, обеспечения экологического воспитания и образования молодежи.

Каждый человек должен понимать, что только в гармонии с природой возможно его существование на планете Земля.

Человечество подошло к порогу, за которым нужны и новая нравственность и новые знания и новая система ценностей. Их нужно создавать и воспитывать с детства. С детства нужно учиться жить в согласии с природой, в согласии с ее законами. А для этого необходимо и экологическое воспитание и экологическое образование подрастающего поколения.

Экологическое воспитание – это составная часть нравственного воспитания. Под экологическим воспитанием понимается единство экологического сознания и поведения, гармоничного с природой. Экологическое воспитание должно начинаться формироваться с младшего школьного возраста и в этом процессе одновременно участвуют и семья и школа, т.е. воздействие со стороны школы усиливается активной деятельностью родителей в том же направлении.

Цель экологического воспитания – формирование ответственного отношения к окружающей среде. Оно означает понимание законов природы, которые определяют жизнь человека в окружающем его мире.

Экологическое воспитание проявляется в соблюдении правил природопользования, в созидательной деятельности по изучению и охране среды, в борьбе со всем, что губительно отражается на окружающей природе.

Экологическое воспитание неразрывно связано с экологическим образованием. Экологическое образование - это знакомство человека с целостной картиной мира, приобретение человеком знаний о природном и социальном окружении, освоение знаний о природе, о ее ценностях, деятельности в ней человека, об экологических проблемах и путях их решения.

Живая природа всегда признавалась в педагогике одним из важнейших факторов образования и воспитания учеников. Общаясь с ней, изучая ее объекты и явления, учащиеся постепенно постигают мир, в котором живут, открывают удивительное многообразие растительного и животного мира, осознают роль природы в жизни человека, испытывают чувства и переживания, побуждающие их заботиться о сохранении и приумножении природных богатств.

На каком уровне находится экологическое образование в современной школе?

Временем отсчета школьного экологического образования в России принято считать реформу 1984 года, которая помимо всеобщего среднего образования, одиннадцати лет обучения, провозгласила также необходимость особого природоохранного воспитания подрастающего поколения [1].

В период с 1992 по 2002 годы в России начинаются активные дискуссии и реализации самых разнообразных подходов к экологическому образованию. В начальной школе возник новый курс “Окружающий мир”. В основной школе отдельный курс экологии должен был изучаться в курсах биологии, географии и ОБЖ (основ безопасности жизни). Преподавание экологии, как школьного предмета, стало точным “слепок” с другого школьного предмета – биологии.

Окончательно закрепил отсутствие экологии в школьном обучении документ, вышедший в 2004 году – “Федеральный компонент государственного стандарта общего образования” [2]. С этого момента экологическое образование, по сути, отсутствует как систематическое знание в школьной практике, а вся сообщаемая школьникам информация является получаемой стихийно, в ходе самостоятельного творчества отдельных учителей.

К огромному сожалению, российским образовательным сообществом идеи и научное наследие академика Владимира Ивановича Вернадского о формировании экологически грамотных личностей подрастающего поколения оказались не достаточно изученными. Хотя В.И.Вернадский никогда специально не занимался проблемами развития программ школьного образования, его идеи должны стать основополагающими в организации процесса формирования интеллекта подрастающего поколения. Ибо интеллект может полностью сформироваться лишь при условии целостного восприятия мира, основанного на глубоком изучении основ наук о жизни на Земле.

Обладая высочайшими энциклопедическими знаниями, В.И.Вернадский использовал их для того, чтобы сложить целостную картину строения мира и сумел показать ее, опираясь на основные законы природы. **Только целостное восприятие мира, основанное на всестороннем и полном изучении происходящих в нем процессов, на основе существующих законов природы, способно создать интеллектуально развитую личность.**

А основы формирования личности закладываются уже на школьной скамье. И лишь при правильном сочетании теоретических и практических занятий по усвоению основ мироздания из маленького подрастающего человечка может сформироваться впоследствии целостная творческая личность. И такая личность будет способна самостоятельно думать, самостоятельно воспринимать окружающий мир и самостоятельно создавать интеллектуальный продукт.

Сегодня российская система образования попала в сферу влияния иностранных специалистов, активно внедряющих в России прикладную модель развития образования. Уже в середине 90-х годов прошлого столетия начался коренной слом существовавшей у нас в стране фундаментальной классической системы образования. К 1998 году была разработана “Программа модернизации российского образования”.

В свете данной “Программы” начался ускоренный переход на новую образовательную модель, направленную в сторону упрощения содержания школьного образования. А с 2001 года в нашей стране начался “эксперимент” по внедрению единого государственного экзамена – ЕГЭ, основанного на тестовых заданиях.

Именно поэтому сегодня, как никогда, оказались востребованными идеи и научное наследие академика В.И.Вернадского о целостном и всестороннем изучении мира. Последовательная реализация ноосферных идей в образовании, разработанных в трудах В.И. Вернадского, позволит воспитать поколение, главной целью и ценностью которого будет не философия потребления, а согласованные действия по решению актуальных экологических проблем, возникших в настоящее время.

Труды В.И.Вернадского могут стать важнейшим звеном в изменении всей структуры и внутреннего содержания образования. [3]

Литература

1. Об основных направлениях реформы общеобразовательной и профессиональной школы/ Постановление ВС СССР от 12 апреля 1984 года № 13-Х1. М.: Политиздат, 1984, 32 с.
2. Федеральный компонент государственного стандарта общего образования. М., 2004. Ч. 1. 221 с. Ч. 2. 266 с.
3. Комков С.К. Влияние идей и научного наследия В.И. Вернадского на Развитие современной системы образования в России// Ноосфера, 2013. № 3. С. 160-163.

СЕКЦИЯ 5. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В МЕДИЦИНЕ, ЖИВОТНОВОДСТВЕ, РАСТЕНИЕВОДСТВЕ

Секция 5.1. Биогеохимические проблемы медицины

УДК: 550.47:616-007+616-02

В.В. Ермаков, И.А. Рошина, С.Ф. Тютиков, А.П. Дегтярев, Е.В. Кречетова, Е.А. Карпова, В.Ю. Березкин, В.Н. Данилова, С.Д. Хушвахтова
УРОВСКАЯ ЭНДЕМИЯ: БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

V.V. Ermakov, I.A. Roshchina, S.F. Tyutikov, A.P. Degtyarev, E.V. Krechetova, E.A. Karpova, V.Yu. Berezkin, V.N. Danilova, S.D. Khushvakhtova

THE UROV ENDEMIAS: BIOGEOCHEMICAL STUDIES

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

E-mail: ermakov@geokhi.ru

Аннотация. Проведена сравнительная оценка уровней содержания и параметров миграции биологически активных химических элементов в почвенно-растительном комплексе основных очагов Уровской эндемии в Восточном Забайкалье. Установлено, что опробованные воды являются слабо щелочными, мало минерализованными, гидрокарбонат-кальциево-магниевого типа. Для заболоченных участков ряда эндемичных локализаций установлено снижение Eh, наличие Mn, Sr, Ba и P. Почвы всех локализаций уровского субрегиона биосферы заметно обогащены P, Mn, Sr, Cr, Ni, Cu and Zn по сравнению с фоновыми почвами. При оценке миграции микроэлементов в почвенно-растительном комплексе по общему содержанию и коэффициенту биологического поглощения установлено заметное аккумулятивное поведение растений Mn, P, Sr, Cr, Ni, As и слабое накопление растениями Se и Cu. Почвы ландшафтов практически не отличались по содержанию селена, но миграция его в растения была снижена в местах распространения уровской болезни. Особенности миграции химических элементов в почвенно-растительном комплексе отражаются на их содержании в зерновках пшеницы, волосах животных и молоке коров. Различия в химическом составе почв отражаются на их микробиологическом спектре - обилие грибов рода *Fusarium*. Полученные данные рассматриваются как факторы риска в генезисе уровской эндемии.

Abstract. The comparative assessment of levels of content and parameters of migration of biologically active chemical elements in soils and plants of basic Urov endemic areas in East Transbaikalia was conducted. It was found that the sampled waters were alkaline, low mineralized and of hydrocarbonate-calcium-magnesium type. For swamped endemic sites, the decrease in Eh and the presence of Mn, Sr, Ba and P were detected. The soils of all sites of the Urov biosphere subregion were significantly enriched by P, Mn, Sr, Cr, Ni, Cu and Zn compared to the background soils. When assessing trace elements migration in the soil-plant complex by their total content and biological absorption coefficient, increased plant accumulation of Mn, P, Sr, Cr, Ni, As and decreased accumulation of Se and Cu occurred. The content of selenium in landscape soils was practically the same, whereas in plants growing in endemic sites was low. The peculiarities of migration of chemical elements in the soil-plant complex are manifested in their content in wheat weevils, animal hair and cow milk. Difference in chemical composition of soils affects their microbiological spectrum, i.e. abundance of fungi from *Fusarium* genus. The obtained data are considered as risk factors in the genesis of the Kashin-Beck endemia.

Введение

Уровская Кашина-Бека болезнь – тяжелое костно-суставное заболевание человека, распространенное в юго-восточных районах Читинской области, северной Кореи и северо-восточном Китае. Болезнь четко локализована, возникает у детей и лиц молодого возраста. Этиология заболевания до сих пор точно не установлена [1, 2] Однако среди комплекса факторов особую роль отводят геохимическим и алиментарным факторам. В связи с развитием инструментальных методов аналитической химии в настоящее время появились новые данные об этиологической роли стронция, фосфора, марганца и селена, которые весьма противоречивы. Поэтому в течение 1998-2014 гг. были проведены экспедиционные работы в Восточное Забайкалье (бассейны рек Шилка, Унда, Газимур, Урюмкан и Уров) и

обследованы наиболее эндемичные трудно доступные территории - бывшие села Годымбой, Золинское, Богдаты. В данном сообщении приведены результаты исследований почвенно-растительного комплекса.

Материалы и методы

Полевые исследования были проведены на основании методологии комплексного сравнительного обследования и эколого-биогеохимического изучения природных комплексов с отбором горных пород, вод, почв, растений, тканей животных и основных продуктов питания жителей Восточного Забайкалья. Определение микроэлементов в почвах и растениях и других объектах проведено методами ААС, эмиссионной плазменной спектроскопии, РФА и НАА. Определение химического состава природных вод осуществлено по унифицированным методикам. Полученный массив данных обработан методами вариационной статистики.

Результаты исследований

Особенности химического состава природных вод уровских биогеохимических провинций Восточного Забайкалья

Установлено, что исследуемые воды являются слабокислыми с рН 6,02-6,60, гидрокарбонат-кальциево-магниевыми. Для заболоченных участков ряда эндемичных очагов характерно снижение Eh и наличие марганца, железа, иногда, цинка. В речных водах большинства опробованных участков содержание орто-фосфатов в фильтрованной воде изменяется от 0,02 до 0,09 мг/л, а в местах распространения уровской болезни концентрации фосфатов возрастают до 0,30 -0,34 мг/л. В ряде проб уровень содержания общего фосфора (в форме о-фосфатов) достигает 0,50-0,54 мг/л. Практически для всех опробованных вод характерно пониженное содержание жизненно важного микроэлемента селена. Его концентрации в водах неблагополучных сел на фоне низких концентраций сульфатов (6-8 мг/л) равнялись 51-125 мкг/л, а в остальных водоисточниках – 154-353 мкг/л. По отношению Са:Sr опробованные воды не отличаются и соответствуют относительно благополучным территориям (51-205 и 44-174, соответственно). Не существует резких отличий и по величине минерализации: $137,5 \pm 68,2$ и $133,1 \pm 79,1$ мг/л, а также по уровню содержания бария, калия, натрия и хлоридов. Определенную роль играют ландшафтно-геохимическая контрастность территорий и особенности миграции макро- и микроэлементов в условиях вечной мерзлоты.

В местах проявления патологии распространен гидрокарбонат-сульфат-кальциево-натриево-магниевый тип вод. Они слабо щелочные, мало минерализованные. По анализам 2014 г. (24 пробы) тип вод сохранился, но с большим содержанием хлоридов: гидрокарбонат-сульфат-хлорид-кальциево-натриево-магниевый тип, слабо щелочные, мало минерализованные. Воды на территориях, где уровская Кашина-Бека болезнь не встречается, принадлежат к гидрокарбонат-сульфат-натриево-кальциево-магниевому типу, слабо щелочные, мало минерализованные.

Состав вод в эндемичных локализациях по данным 2014 г. практически не изменился по сравнению с параметрами 2012 г. Речные воды эндемичных сел по результатам 2014 г. (бывшие высоко пораженные села) содержали больше хлора, селена, цинка, меньше фосфатов, аммонийного иона, фтора, железа, марганца и меди по сравнению с 2012 г. Тем не менее, в наиболее эндемичном бывшем селе Гандыбой концентрации фосфатов в р. Гандыбой достигали 0,5 мг/л, что, по-видимому, связано с проявлением аномалии фосфоритов, на что указывали в своей работе Замана и сотр. [4].

Макро- и микроэлементы в почвенно-растительном комплексе и особенности их миграции. Преобладающими почвообразующими породами в Восточном Забайкалье являются продукты выветривания протерозойских карбонатизированных гранитоидов PR₂. Породы дневной поверхности состоят из гранитов, гранодиоритов, диоритов, кварцевых диоритов, габбро, норитов, габбро-норитов и др. Почвы – горные мерзлотно-таежные оподзоленные, дерново-луговые, лугово-аллювиальные, торфянисто-луговые, лугово-

Секция 5. Микроэлементы в медицине, животноводстве, растениеводстве

черноземные. Характерной особенностью очагов Уровской эндемии является заболоченность узких долин, сопряженная с явлениями термокарста. Это отражается на пятнистости почвенного покрова и химического состава почв и растений. При оценке миграции микроэлементов в почвенно-растительном комплексе по общему содержанию и коэффициенту биологического поглощения установлено заметное аккумуляирование растениями марганца, фосфора, хрома, мышьяка и никеля. Почвы ландшафтов практически не отличались по содержанию селена, но миграция его в растения была снижена во всех исследованных ландшафтах (табл. 1). По уровню содержания кальция почвы обоих вариантов отличаются незначительно. Миграция кальция в почвенно-растительном комплексе уровских локализаций практически одинакова – Кб кальция – 1,02 (Уров), 0,93 (фон). Уровень содержания фосфора в почвенно-растительном комплексе контрольных территорий и эндемичных участков заметно отличается. Концентрации фосфора в растениях уровских поселений в среднем в 2 раза больше. При этом Кб фосфора в системе растение-почва уровских территорий в 1,8 раза ниже, то есть фосфор мигрирует более слабо в растения эндемичных участков. Практически для всех почв характерно повышенное содержание марганца, причем, для почв уровских территорий это особенно характерно, что связано в основном с типом ландшафтов и заболачиванием территорий. Уровень стронция в эндемичных почвах несколько выше по сравнению с фоновыми почвами.

Таблица 1

Сравнительные данные по составу почв и растений (укосов) очагов Уровской эндемии и контрольных территорий (в мг/кг, селен – в мкг/кг, фосфор – в г/кг)

Химический элемент	Контроль (13 точек)			Уров (16 точек)			Различия (коэффициент Стьюдента)		
	Почва	Растение	Кб	Почва	Растение	Кб	Почва	Растение	Кб
Кадмий	0,57± 0,14	0,24± 0,18	0,37± 0,29	0,39± 0,15	0,18± 0,17	0,65± 0,60	t=3,28	t=0,90	t=1,25
Кобальт	8,9± 1,84	1,0± 0,48	0,10± 0,04	11,6± 3,38	1,2± 1,04	0,11± 0,03	t=2,68	t=0,67	t=0,04
Марганец	490± 118	200± 100	0,46± 0,26	1094± 810	1190± 1814	1,97± 2,49	t=2,95	t=6,78	t=2,40
Медь	10,5± 6,1	9,0± 4,0	0,98± 0,49	16,7± 6,5	6,7± 1,8	0,47± 0,16	t=2,59	t=1,86	t=4,05
Молибден	1,65± 0,51	1,30± 0,64	0,81± 0,58	1,63± 0,29	1,27± 0,45	0,86± 0,40	t=0,10	t=0,13	t=0,23
Мышьяк	3,23± 1,17	113± 34	0,06± 0,03	3,82± 1,42	236± 110	0,08± 0,04	t=1,18	t=4,25	t=5,00
Никель	15,6± 5,4	15,9± 3,1	0,95± 1,47	19,3± 3,11	60,2± 74,24	3,12± 4,39	t=2,13	t=2,39	t=1,84
Селен	439± 113	110± 42	0,26± 0,16	414± 150	75± 49	0,27± 0,10	t=0,50	t=2,06	t=0,04
Стронций	328± 195	47,3± 17,2	0,26± 0,22	407± 155	111,6± 116,8	0,28± 0,24	t=1,20	t=2,30	t=0,25
Хром	54± 31	0,26± 0,14	0,013± 0,014	89± 24	1,34± 0,80	0,018± 0,011	t=3,28	t=2,85	t=5,21
Цинк	56,8± 18,7	34,8± 19,8	0,69± 0,41	101,3± 45,8	46,9± 39,0	0,52± 0,26	t=3,52	t=1,07	t=0,61
Фосфор	0,97± 0,29	1,73± 1,59	3,21± 1,86	1,49± 0,46	3,97± 1,67	1,78± 2,50	t=3,72	t=2,25	t=3,42

Однако стронций заметно накапливается в растениях (укосах) уровских локализаций. Различия в химическом составе почв отражаются на их микробиологическом спектре. Оказалось, что грибная инвазия почв резко отличается не только по количественным

параметрам, но и по преобладающему распространению микрогрибов. Для черноземов Урова характерно обилие грибов рода *Fusarium* как по их видовому составу, так и по обилию.

Сравнительное содержание макро- и микроэлементов в пшенице и молоке

Особенности миграции химических элементов в почвенно-растительном комплексе отражаются на их содержании в зерновках пшеницы, волосяном покрове животных и молоке коров.

В зерновках пшеницы отличий по меди, свинцу, марганцу, железу, мышьяку и молибдену не обнаружено. Концентрации кадмия, стронция, кобальта и селена в зерновках пшеницы более высокие в контрольных участках. Повышенное содержание фосфора, цинка, никеля и хрома отмечается для пшеницы из эндемичных по уровской болезни территорий. Следует отметить, что в зерновках пшеницы, как генеративных органах, не наблюдается резкого аккумуляирования марганца, стронция, свинца и мышьяка, несмотря на повышенное содержание этих микроэлементов в среде (почвах).

Данные по анализу молока коров из эндемичных территорий приведены в табл. 2. Установлено повышенное содержание кадмия, хрома и стронция и пониженное содержание фосфора, свинца, мышьяка, молибдена и селена по сравнению с мировыми данными [3].

Таблица 2

Содержание микроэлементов и фосфора в молоке коров (данные на 1 л продукта)

	P, мг	Cu, мкг	Pb, мкг	Mn, мкг	Fe, мкг	Cd, нг	Zn, мкг	Sr, мкг	As, нг	Ni, мкг	Co, нг	Mo, мкг	Cr, мкг	Se, мкг
С. Догье, Брагин В.В.	700	53	0,13	0,1	5,2	12,8	3,5	135	3,93	18,7	75,9	9,3	3,3	22
С. Догье, Аршинский А.И.	360	25	0,10	0,03	1,75	22,5	2,7	79	2,38	29,2	11,8	4,6	1,84	22
С. Газ-Завод, Шестов Р.Г.	475	29	0,06	0,03	1,05	5,6	3,7	107	1,63	27,6	4,4	4,2	1,42	39
Силезия, Польша, КНР, Япония	740-900	25-100	12-35	0,05-0,20	1,0-6,0	1,1-4,5	2,4-6,7	4,6-5,7	29-35	53-68	5-8	11-15	0,6-1,70	50-71

Полученные данные слабо согласуются с результатами исследований пастбищных растений (укосов) за исключением данных по стронцию, хромю (избыток) и селену (недостаток). Что касается фосфора, то его концентрации в молоке, напротив, ниже мировых данных. Молоко коров эндемичных поселений содержит меньше не только фосфора и селена, но и свинца, мышьяка, молибдена. Обращает внимание интенсивное выделение стронция и хрома с молоком коров, что может влиять на метаболические процессы в организме человека.

Поддержано грантом РФФИ № 12-05-00141.

Литература

1. Сергиевский Ф.П. Уровская Кашина-Бека болезнь. Чита: Читинское кн. изд-во, 1952. 105 с.
2. Тихонов В.А. Болезнь Кашина-Бека. Иркутск: Вост.-Сиб. Кн. изд-во, 1976. 193 с.
3. Dobrzacski Z., Koiaacz R., Gyrecka H., Chojnacka K., Bartkowiak A. The Content of Microelements and Trace Elements in Raw Milk from Cows in the Silesian Region// Polish Journal of Environmental Studies, 2005. Vol. 14. No 5. P. 685-689
4. Zamana, L. V. Possible hydrogeochemical preconditions for Kaschin-Beck disease in Transbaikalia. Chinese Geographical Science, 1995. Vol. 5. No. 2. P. 185–192.

**А.М. Богданова¹, С.Л. Тымченко¹, И.А. Евстафьева²,
Ю.А. Бояринцева¹, Е.В. Перекотий²
ВЕГЕТО- И КАРДИОВАСКУЛОТРОПНОЕ ДЕЙСТВИЕ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ИХ ЭНДОГЕННОМ
СОДЕРЖАНИИ В ОРГАНИЗМЕ СПОРТСМЕНОВ**

**A.M. Bogdanova, S.L. Tymchenko, I.A. Evstafyeva,
Yu.A. Boyarintseva, E.V. Perekotiy
VEGETO-AND CARDIOVASCULAR TROPIC EFFECT OF CHEMICAL
ELEMENTS AT THEIR ENDOGENOUS CONTENT IN ATHLETES**

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского»¹ Медицинская академия имени С.И. Георгиевского, 295006, Республика Крым, г. Симферополь, бул. Ленина 5/7; ²Таврическая академия. E-mail: annuta2607@yandex.ru

Аннотация. У 12-15-летних подростков-легкоатлетов (n=21) исследовали микроэлементный баланс организма по содержанию элементов в волосах. Коэффициент дисбаланса 1,11 свидетельствовал о гиперэлементозе со стороны элементов Ca, Ni, Cr, K, Fe, Mn, S, Cl, As. По степени выраженности влияния элементов на кардиордиоваскулярную систему распределение было следующим: Mn>Ti>Pb>Cl, Zr>Ni>As>Ca, Fe>Zn>S>Cu, Se, Rb; на автономную нервную систему: Sr>Bi>Ca>S>Ti>Co>Fe>Mn>Cu>K, Br>V, Sn.

Abstract. A microelement balance in twenty one 12-15 year old track and field athletes was studied by their hair element content. Imbalance coefficient of 1,11 was evidence of hyperelementosis of Ca, Ni, Cr, K, Fe, Mn, S, Cl, As. The degree of elements impact on the cardiovascular system was as follows: Mn>Ti>Pb>Cl, Zr>Ni>As>Ca, Fe>Zn>S>Cu, Se, Rb, whereas on the autonomic nervous system- Sr>Bi>Ca>S>Ti>Co>Fe>Mn>Cu>K, Br>V, Sn.

В современной жизни спорт приобрел большое значение для человека. В свою очередь исследование адаптационных процессов, происходящих в организме спортсменов, становится все более актуальным. На адаптационные системы организма оказывают негативное воздействие постоянно изменяющиеся условия современной антропогенной среды; среди них – воздействие химических факторов, и, прежде всего, дисбаланс химических элементов в сторону преобладания токсичных, концентрация которых в окружающей среде и организме увеличивается на фоне снижения либо повышения эссенциальных микро- и макроэлементов [1]. Поэтому особое место начинают занимать физиологические подходы, связанные с определением микро- и макроэлементного баланса в организме спортсменов [2]. При этом отдельного внимания заслуживают автономная нервная система (АНС) и сердечно-сосудистая система, состояние которых отражает ход и эффективность адаптационных процессов, и приспособительные возможности организма спортсменов [3]. Хотелось бы отметить, что данных о вегетотропности микроэлементов (МЭ) у спортсменов достаточно мало.

В соответствии с вышеизложенным целью настоящей работы стала оценка особенностей микроэлементного статуса у подростков - легкоатлетов по содержанию Ca, Zn, K, Fe, Cu, Se, Mn, Cr, S, Br, Cl, Co, Va, Ni, Rb, St, Ti, As, Hg, Zr, Sn, Pb, Bi в волосах и выявление характера вегето- и кардиоваскулотропного действия данных элементов.

Материалы и методы

Была обследована группа подростков – легкоатлетов МБОУ ДО “СДЮСШОР №2” города Симферополь. Средняя продолжительность занятий легкой атлетикой (бег на короткие и средние дистанции) составила 2±1,5 лет. В группу вошли 21 человек (12 юношей и 9 девушек) от 12 до 15 лет (средний возраст 13±0,92 года). Пробы волос получали путем состригания с прикорневой части (2-3 мм) с 3-5 мест на затылочной области головы, ближе к шее, в количестве не менее 5 г. При получении биоматериала

(проб волос) соблюдали этические нормы. На обследование каждого подростка получили согласие родителей и самих испытуемых. Содержание МЭ в волосах определяли методом рентген-флуоресцентной спектрофотометрии в научно-техническом центре ВИРИА (г. Киев).

Состояние АНС оценивали с помощью метода регистрации variability сердечного ритма (BCP) с использованием программно-аппаратного комплекса «CARDIO UC-01». В соответствии с рекомендациями Комитета экспертов Европейского общества кардиологов и Североамериканского общества кардиостимуляции и электрофизиологии оценивали показатели временного и спектрального анализов. Артефакты и экстрасистолы удалялись из электронной записи автоматическим и ручным методами. Преобладающий тип вегетативной регуляции определяли согласно классификации Шлык Н.И [4]. Важными критериями экспресс-оценки преобладающего типа вегетативной регуляции по данным анализа BCP явились показатели SI и VLF. Исследование гемодинамических показателей проводили с помощью реографического комплекса «CARDIO».

Статистический анализ данных проводили при помощи программы Statistica 6.0 (Statsoft. 2001). Проверку характера распределения содержания МЭ в волосах, статистических и спектральных характеристик BCP и показателей реографии выполняли по критериям Колмогорова–Смирнова и Лиллифорс. В случае нормального распределения уровня элемента оценивали средние значения (M), среднееквадратическое отклонение (SD). В случае распределения, отличающегося от нормального, - медиану (Me) и интерквартильный размах (IP: 25, 75%). Достоверность различий между группами оценивали с помощью U-критерия Манна-Уитни. При оценке результатов статистически достоверным принимали уровень различий при $p < 0,05$.

Вегето- и кардиоваскулотропную значимость элементов оценивали применяя модифицированный способ оценки влияния элементного дисбаланса на функциональные расстройства нервной системы [5] на основании данных непараметрического корреляционного анализа по Спирмену.

Результаты исследования

Результаты биомониторингового исследования содержания 23 элементов в волосах подростков–легкоатлетов позволили выявить некоторые отличия их количественного содержания в волосах (табл. 1, 2).

Таблица 1
Содержание основных и дополнительных химических элементов в волосах детей–легкоатлетов, мкг/г

Микроэлементы	M±SD	Условная норма мин	Условная норма макс	Me	IP (25-75 %)
Кальций*	1816,64±663,48	300,00	700	1831,39	1160,15-2318,05
Цинк	153,66±103,9	120,00	200	102,97	95,33-196,67
Калий	771,06±767,64	70,00	170	611,29	237,28-778,20
Железо *	45,42±17,88	15,00	35	42,50	31,96-55,41
Медь*	8,24±2,52	9,00	30	7,56	6,4-9,26
Селен*	0,9±0,34	0,30	1	0,90	0,62-1,12
Марганец*	3,87±2,7	0,50	2	3,83	1,53-4,87
Хром*	21,15±9,01	0,50	5	19,42	13,5-27,36
Сера	71437,9±20075,94	21000,00	49000	67384,40	55695,5-82793,60
Бром	3,93±3,58	2,00	12	2,06	1,58-5,46
Хлор	1690,5±969,64	60,00	560	1440,58	912,02-2274,81
Кобальт	1,44±1,26	0,00	2	1,15	0,65-2,27
Ванадий	1,19±4,7	0,00	1	0,00	0,00
Никель	8,53±3,21	0,00	4	7,67	7,18-9,85
Рубидий	0,66±0,6	0,00	2	0,53	0,3-0,79
Стронций	2,14±0,84	0,00	3	1,78	1,5-2,75
Титан	5,43±12,44	0,00	4	0,00	0,00

* Соответствовали нормальному распределению по критерию Колмогорова-Смирнова и Лиллифорс

Содержание токсичных химических элементов в волосах детей – легкоатлетов, мкг/г

Микроэлементы	M±SD	Условная норма мин	Условная норма макс	Me	ИР (25-75 %)
Мышьяк*	4,45±1,82	0,00	2	4,48	2,93-5,74
Ртуть*	1,64±1,15	0,00	2	1,36	0,78-2,36
Цирконий*	1,43±0,95	0,00	2	1,23	1,04-1,90
Олово	0,34±1,09	0,00	3	0,00	0,00
Свинец	0,44±0,4	0,00	2	0,44	0-0,86
Висмут	0,53±0,52	0,00	2	0,53	0-0,86

* Соответствовали нормальному распределению по критерию Колмогорова-Смирнова и Лиллифорс

Так, главной особенностью элементного дисбаланса детей – легкоатлетов было наличие существенного дефицита Zn, Cu и избытка Ca, Ni, Cr, K, Fe, Mn, S, Cl, As.

Выполнив сравнительный анализ межгрупповых отличий по содержанию всех элементов в старшей и младшей возрастных группах (U-критерий Манна-Уитни), установили достоверную разницу в содержании некоторых элементов. Так, выявили большее содержания К в младшей группе на 145% (p=0,05), Вг – на 189% (p=0,01), содержание V было выше в 7 раз (p=0,05). Анализ гендерных различий показал, что уровень Pb был в 3,8 раз выше у юношей (p=0,001) по сравнению с показателями девушек. Сопоставление содержания МЭ с данными опроса об источнике продуктов питания (рынок, магазин, дача), частоте употребления молочных продуктов и употреблении пищевых добавок достоверных различий не показал.

Результаты корреляционного анализа показали наличие достоверных (p<0,05) или приближенных к таким как p<0,1 корреляционных связей между абсолютными значениями показателей ВСР и содержанием кальция, калия, железа, меди, марганца, серы, брома, кобальта, ванадия, стронция, титана, олова и висмута в пробах волос (рис. 1 Б). При этом наибольшее число корреляционных связей с показателями проявили титан – 19, стронций – 19, висмут – 18, кальций – 11, сера – 10, титан – 9. Меньшее количество корреляций имели кобальт – 4, марганец и железо – по 3, медь – 2; калий, бром, ванадий, олово – по одной.

Оценка вегетотропности элементов по балльной системе [5] показала, что наиболее выраженный эффект влияния на АНС имеют стронций и висмут – 94 и 89 баллов соответственно, менее выраженное кальций, сера и титан – 42, 39 и 37 баллов соответственно. Наименьшее вегетотропное влияние по балльной оценке имеют медь, марганец, железо, кобальт – 12, 11, 11, и 7 баллов соответственно; калий, бром получили по 6 баллов, ванадий и олово – по 5 баллов. Также установили, что Fe, S, Co, Sr, Ti, Вi оказывали выраженные влияния как на автономный контур регуляции сердечного ритма (РСР), так и на центральный контур РСР; остальные элементы – лишь на уровне одного из них.

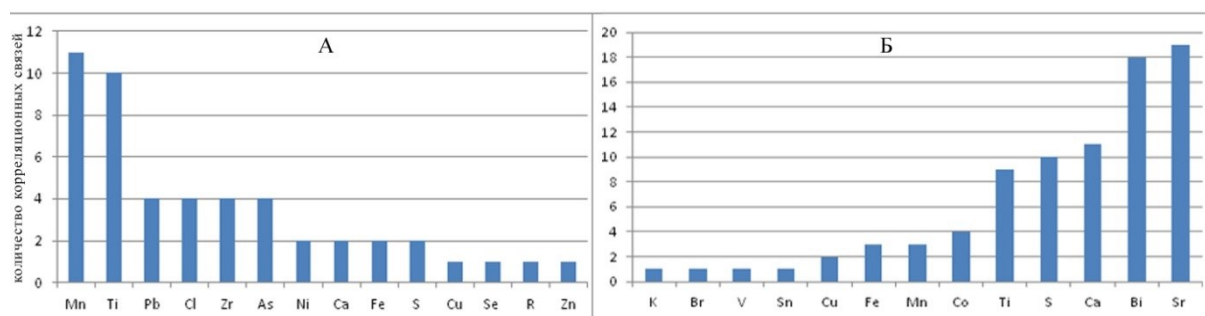


Рис.1. Распределение химических элементов по количеству корреляционных связей с показателями географии (А) и ВСР (Б)

Кардиоваскулотропность МЭ оценивали, анализируя их корреляционные связи с показателями географии (рис. 1 А). Наибольшее число корреляционных связей проявили

марганец – 11, титан – 10. Меньшее количество корреляций имели свинец, хлор, цирконий, мышьяк – по 4 связи, никель, кальций, железо, сера – по 2, цинк, медь, селен, рубидий – по 1.

Оценка кардиоваскулотропности элементов по балльной системе [5] показала, что наиболее выраженное влияние на сердечно-сосудистую систему спортсменов оказывают марганец и титан – 56 и 40 баллов соответственно, менее выраженное свинец, хлор, цирконий, никель, мышьяк – 28, 16, 16, 14, 12 баллов соответственно. Меньшее кардиоваскулотропное влияние по балльной оценке оказывают кальций, железо, цинк, сера – 9, 9, 7, 6 баллов соответственно; медь, селен и рубидий получили по 3 балла.

Для интегральной оценки элементного дисбаланса в группе легкоатлетов рассчитали коэффициент элементного дисбаланса, который при Ca(4+), Zn(1-), K(4+), Fe(2+), Cu(1-), Se(0), Mn(4+), Cr(4+), S(2+), B(0), Cl(4+), Co(0), V(0), Ni(4+), R(0), Mo(0), Sr(0), Ti(0), Ba(0), Pb(0), As(4+), Hg(0), Cd(0), Sb(0), Zr(0), Sn(0), Vi(0) составил 1,11 [5]. Характер дисбаланса свидетельствовал о гиперэлементозе со стороны некоторых исследованных элементов: Ca, Ni, Cr, K, Fe, Mn, S, Cl, As.

Таким образом, результаты данного исследования в группе подростков-легкоатлетов Крымского полуострова свидетельствуют о большой значимости целого ряда химических элементов, как эссенциальных, так и токсичных, для функционального состояния сердечно-сосудистой и автономной нервной систем. Выявленные данные могут быть связаны не только с особенностью механизмов адаптации к физическим нагрузкам у представителей данной группы, но и с биогеохимическими особенностями полуострова.

Литература

1. Агаджанян Н.А. Химические элементы в среде обитания и экологический портрет человека / Н.А. Агаджанян, А.В. Скальный. – М.: КМК, 2001. – 84 с.
2. Скальный А.В. Макро- и микроэлементы в физической культуре и спорте / Скальный А.В., Орджоникидзе З.Г., Громова О.А. – М., 2000. – 71 с.
3. Баевский Р.М. Математический анализ изменений сердечного ритма при стрессе / Р.М. Баевский, О.И. Кириллов, С.З. Клецкин. – М.: Наука, 1979. – 220 с.
4. Шлык Н.И. Сердечный ритм и тип регуляции у детей, подростков и спортсменов. – Ижевск: Изд-во «Удмуртский университет», 2009. – 259 с.
5. Пат. Украина. МПК А61В5/00, Способ оценки влияния элементного дисбаланса на функциональные расстройства нервной системы / Евстафьева Е.В., Залата О.А., Евстафьева И.А.; заявитель и патентодатель Гос. Учрежд. «КГМУ имени С.И. Георгиевского». № 64810U; заявл. 15.03.11; опубл. 25.11.11. Бюл. 2011. №22. С.3-4.

**Н.К. Джабарова, Н.П. Степаненко, У.В. Дозморова,
Н.Г. Сидорина, А.А. Коханенко**
**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИРОДНЫХ СТОЛОВЫХ ВОД
СИБИРИ В ЛЕЧЕБНО-ОЗДОРОВИТЕЛЬНЫХ ЦЕЛЯХ**

**N. K. Dzhabarova, N.P. Stepanenko, U.V. Dozmorova,
N.G. Sidorina, A.A. Kokhanenko**
**THE USE OF MINERAL NATURAL TABLE WATERS OF SIBERIA FOR
HEALTH IMPROVEMENT**

Филиал «Томский научно-исследовательский институт курортологии и физиотерапии» ФГБУ «Сибирский Федеральный научно-клинический центр Федерального медико-биологического агентства», г. Томск
Email: resurs@niikf.tomsk.ru

Аннотация. Дана характеристика и типизация минеральных природных столовых вод Сибири. Показаны особенности физико-химического и микроэлементного состава природных столовых вод региона и перспективы их использования. Даны результаты клинических исследований по использованию слабоминерализованной селенсодержащей воды в лечебной практике.

Abstract. The characteristic of mineral natural table waters of some regions of Siberia is given. Typification of these waters is carried out. The features of physical-chemical and microelement composition of natural table waters of Siberia and prospects for their use are described. The results of clinical trials of brackish selenium-containing water in medical practice are presented.

В институте формируется база данных по минеральным природным водам отдельных регионов Сибири в виде кадастра с указанием местонахождения водопрооявления и запасов минеральных вод по результатам работ гидрогеологических организаций, с характеристикой состава, качества и типа вод на основе многолетних исследований аккредитованной Испытательной лаборатории природных лечебных ресурсов института. Изучение минеральных вод ведется согласно утвержденным в РФ нормативным документам (Технические регламенты, ГОСТы, СанПиНы и др.).

В настоящее время особенно актуальны вопросы использования проявлений минеральных природных столовых вод не только для розлива с целью потребления населением экологически чистой продукции, но и применения их в лечебно-оздоровительных целях на базе санаторных учреждений и туристических центров.

К минеральным природным столовым водам относятся подземные воды с минерализацией менее 1г/дм³, используемые в нативном виде для питья и розлива без специальной подготовки. Такие воды широко распространены на территории Сибири и имеют выходы в виде источников в горных регионах и пробуренных скважин на освоенных территориях. В основном, воды гидрокарбонатные с содержанием ионов кальция, магния, натрия в различных сочетаниях в зависимости от местоположения водозабора в системе гидрогеологической зональности подземных вод.

Цель работы: оценить перспективы использования минеральных столовых природных вод для оздоровления населения Сибирского региона.

В Сибирском регионе осуществляется розлив минеральных природных столовых вод, состав и качество которых периодически исследуется в Испытательной лаборатории института. Согласно действующему ГОСТ Р 54316-2011 «Воды минеральные природные питьевые» разливаемые воды по основному ионному составу относятся к различным гидрохимическим типам минеральных столовых вод (Сенежский, Архызский и др.).

Следует отметить, что в слабоминерализованных водах Сибирского региона выявляются биологически активные компоненты (кремний, бор, бром и др.) в

концентрациях, не достигающих принятых норм в бальнеологии, что необходимо учитывать при подготовке рекомендаций по практическому использованию вод.

В этих водах в различных количествах обнаруживаются химические элементы, содержание которых в питьевых водах нормируется в зависимости от их биохимической значимости (селен, серебро и др.). С другой стороны имеются сведения о неблагоприятном влиянии на человека и животных дефицита селена. Одной из причин дефицита селена является его недостаточное поступление в организм человека, животных на территории биогеохимической провинции, где в продуктах питания, почве и питьевой воде имеет место низкий уровень этого элемента. Микроэлемент, поступая в организм с пищей, интенсивно включается в обменные процессы клеток. Селен входит в состав ферментов, обладает антиоксидантными и радиопротекторными свойствами. Содержание селена в органах и тканях млекопитающих на порядок выше, чем в почве. Это свидетельствует о беспрепятственной миграции элемента по биологическим цепям и преимущественном его поступлении с пищей [1].

Микроэлемент селен принадлежит к числу незаменимых (эссенциальных) пищевых факторов, адекватное поступление которых – необходимое условие обеспечения здоровья человека. Строгое соблюдение этого условия особенно важно в раннем детском возрасте, когда все метаболические процессы особенно напряжены и сочетаются с определенной незрелостью механизмов их регуляции [2]. В этой связи вопросы обеспеченности селеном организма матери и ребенка вызывают значительный интерес специалистов в области акушерства, гинекологии, перинатологии, а также педиатров [2,3,4].

С 1980 года Всемирной Организацией Здравоохранения элемент селен отнесён к незаменимым факторам питания, ведётся разработка рекомендаций по величине суточной потребности его в зависимости от возраста, пола и физиологического состояния человека [5].

На сегодняшний день для профилактики селенодефицита используются и питьевые воды с добавкой селена в форме селената или селенита натрия до концентрации селена в воде 6-8 мкг/дм³ [6]. Однако наиболее ценными являются природные воды с нативным содержанием селена в пределах таких концентраций. В подземных водах концентрация селена изменяется в соответствии с геохимическими особенностями природных вод, на формирование которых определяющую роль оказывает окислительно-восстановительная среда. Имеются сведения о соосаждении селена гидроксидами железа, глинами, вероятно и органическими соединениями [7].

Горный Алтай располагает значительными ресурсами подземных вод, заключённых в жильно-блоковых водоносных зонах горных пород различного возраста, а также артезианских бассейнах межгорных впадин (Уймонская, Курайская, Чуйская и др.). Это в основном пресные воды, многие из которых по составу и качеству могут быть отнесены к минеральным природным столовым водам. По данным ТЦ «Алтайгеомониторинг» за период наблюдений (2001-2009 гг.) в водах ряда скважин, колодцев и родников, расположенных на территории Майминского, Усть-Канского, Усть-Коксинского, Кош-Агачского районов Республики Алтай, выявлен селен в различных концентрациях.

При курортологическом обследовании лечебно-оздоровительной местности «Теректинская» (Усть-Коксинский район) в пределах Уймонской котловины нами оценены слабominерализованные воды местных источников, содержащие селен в концентрациях до 10 мкг/дм³. Источник «Асонов ключ» берет начало на склонах Теректинского хребта и имеет выход на территории местного санаторно-курортного комплекса. Вода источника используется в виде питья и ингаляций для оздоровления отдыхающих и туристов на базе развивающегося оздоровительного центра.

Многолетние исследования состава и качества воды источника «Асонов ключ», содержащей селен (7-8мкг/дм³) и серебро (5мкг/дм³), позволили рекомендовать розлив минеральной природной столовой воды «Асонов ключ» для широкого использования в профилактических целях, как взрослого, так и детского населения региона.

В институте проведено обследование и лечение 39 часто болеющих детей (ЧБД) в возрасте $8,2 \pm 0,7$ лет. Исследования проводили в 2 этапа. На первом этапе выявляли отличительные особенности микроэлементного и иммунного статусов пациентов. На втором этапе на основании характеристики выявленных нарушений использовали разработанный лечебный комплекс, включающий криомассаж подошвенных областей стоп ребенка; лечебную физкультуру ручной массаж, групповую галотерапию. Пациентам дополнительно назначался прием селенсодержащей минеральной природной столовой воды «Асонов ключ». Контрольную группу составили 28 условно здоровых детей.

Протокол обследования включал оценку динамики клинических данных, иммунологическое обследование: определение сывороточных иммуноглобулинов (IgA, IgM, IgG), субпопуляций лимфоцитов CD3+; CD4+; CD8+; CD19+; циркулирующих иммунных комплексов. Исследование значений интерлейкинов в сыворотке крови (IL-1 β , IL-4, IL-6). Микроэлементный статус оценивался по уровню содержания микроэлементов Zn, Cu, Pb, Se, J, Cd в периферической крови масс-спектрометрическим, с индуктивно-связанной плазмой методом.

В результате исследований было установлено, что часто болеющие респираторными инфекциями дети имели однонаправленные изменения иммунного статуса в виде снижения количества CD4, повышения количества CD16, снижении уровней сывороточных IgG на фоне повышенного содержания ЦИК. Для пациентов основной группы было характерно повышение токсических микроэлементов в виде Cd и Pb, кроме того, было выявлено сниженное содержание селена в крови.

После комплексного лечения жалобы пациенты обеих группы не предъявляли. В динамике лечения отмечалась позитивная клиническая симптоматика. При лабораторном исследовании на фоне восстановительного лечения регистрировалось снижение субпопуляций лимфоцитов CD16 ($p < 0,05$) и повышение уровня CD4, что может свидетельствовать о положительном влиянии назначенного комплекса лечения на клеточное звено иммунитета. На фоне лечения отмечено снижение показателей провоспалительного цитокина IL-1 β ($p < 0,038$), что можно оценить как положительный противовоспалительный эффект и тенденция к повышению показателей IL-6, что может свидетельствовать о стимулирующем влиянии комплексного лечения на цитокиновый статус.

К окончанию курса лечения в группе ЧБД отмечено повышение концентрации селена в крови ($p < 0,05$), содержание остальных микроэлементов не изменялось.

Таким образом, комплексное лечение часто болеющих детей с включением селенсодержащей минеральной воды «Асонов ключ» способствует повышению резистентности организма к респираторным заболеваниям за счет позитивного влияния на состояние иммунитета и повышения содержания селена в организме [8].

В пределах перспективных для развития рекреационных районов Алтай практически во всех подземных водах обследованных источников и скважин выявлены ионы серебра в различных концентрациях ($0,4-15,0$ мкг/дм³), что определяет особый интерес для использования их в лечебно-оздоровительных целях.

В лечебной практике санатория «Рассветы над Бией» (курорт «Бехтемирский») широко используются серебросодержащие воды. В районе санатория установлено несколько водопроявлений серебросодержащих минеральных вод (скважины № 250 Д, № 252 Д на территории санатория и ручей «Серебряный ключ»). Воды слабоминерализованные по составу гидрокарбонатные магниево-кальциевые со слабощелочной реакцией среды (рН 7,8-8,2), содержащие кремниевую кислоту ($24,7-36,0$ мг/дм³) и ионы серебра ($4,5-7,0$ мкг/дм³).

Применение минеральной воды «Серебряный ключ», добываемой из скважин санатория (Бехтемирское месторождение) для лечения заболеваний мочевыводящей системы, желудочно-кишечного тракта, ЛОР-органов, пародонтозов, стоматитов,

аллергических состояний обосновано широким комплексом научных исследований [9]. Использование минеральной воды в санатории «Рассветы над Бией» с высокой эффективностью при заболеваниях мочевыводящей системы, а также результаты лечения хронического пиелонефрита и нефролитиаза у взрослых и детей [10] определяют урологический профиль курорта «Бехтемирский» Алтайского края.

Выявленные подземные сереброросодержащие воды скважин и источников Горного Алтая рекомендованы к использованию в лечебно-профилактических целях на базе местных санаторно-курортных учреждений в пределах развивающихся лечебно-оздоровительных местностей Республики Алтай («Чемальская», «Бие-Телецкая»).

В настоящее время вопросы поиска и исследований природных минеральных столовых вод в Сибирском регионе остаются актуальными. Для практического использования этих вод в лечебно-оздоровительных целях необходимо проведение сезонных наблюдений за их составом и качеством, а также выполнение клинико-экспериментальных исследований с разработкой медицинских технологий.

Литература

1. Щелкунов Л.Ф., Дудкин М.С., Голубкина Н.А., Гинс В.К., Кононков П.Ф. Селен и его роль в питании // Гигиена и санитария, 2000.-№5.-С. 32 -35.
2. Walker WA, Watkins JB. Nutrition in Pediatric – London, 1997; P. 91–114.
3. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Рош М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991.- 496 с.
4. Гмошинский И.В., Мазо В.К. Medicina altera. 1999; 4: P. 18–22.
5. Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А., Голубкина Н.А., Кушлинский Н.Е., Соколов Я.А. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. М.: Изд-во РАМН, 2002.-224с.
6. Мантмер Н.Н. О предпосылках массового производства питьевой воды «Легенда», скорректированной по содержанию биогенных микроэлементов – йода и селена // Питьевая вода Сибири-2006. Барнаул, 2006.-С. 129-134.
7. Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука, 2004.-677с.
8. Степаненко Н.П., Лиханова У.В., Сидорина Н.Г., Мишкова С.Е., Колпакова Н.А., Шахова С.С., Вожаков С.В. Эффективность комплексного немедикаментозного лечения часто болеющих детей на санаторно-курортном этапе с использованием природной селенсодержащей воды /Сибирский медицинский журнал, 2011.Т.26 №2-С.45-48.
9. Неймарк А.И., Давыдов А.В., Левицкий Е.Ф., Лебедев Е.В.-. Реабилитация урологических больных на курортах Алтайского края. Новосибирск: Наука, 2008.- 136с.
10. Лебедева Г.В. Использование минеральной воды «Серебряный ключ» в комплексном лечении детей с хроническим пиелонефритом и дизметаболическими нефропатиями: автореф. дис. канд.мед. наук. Томск, ТНИИКиФ, 2010.-23с.

**А.Е. Слюсаренко, О.Б. Московчук, Е.В. Евстафьева, К.М. Московчук
ИММУНОТРОПНАЯ РОЛЬ НЕКОТОРЫХ БИОЭЛЕМЕНТОВ ПО
ДАНЫМ ОБСЛЕДОВАНИЯ ЖЕНЩИН И ДЕТЕЙ, ПРОЖИВАЮЩИХ
НА ТЕРРИТОРИИ КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА**

**A.E. Slusarenko, O.B. Moskovchuk, E.V. Evstafyeva, K.M. Moskovchuk
IMMUNOTROPIC ROLE OF SOME BIOELEMENTS BY THE DATA ON
EXAMINATION OF CHILDREN AND WOMEN FROM THE CRIMEA**

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского»

Медицинская академия имени С.И. Георгиевского, 295006, Республика Крым,
г. Симферополь, бул. Ленина 5/7, E-mail: alexandra_sls@mail.ru

Аннотация. Обследовали показатели иммунной системы, содержание химических элементов в волосах и их иммуностропную роль у 37 детей первых трех лет жизни с различными отклонениями в психическом развитии, и 21 женщины-родильницы с внутриутробной гибелью плода. Среднее содержание большинства элементов в волосах данного контингента детей находилось в пределах условной нормы, для цинка и меди в представленной группе наблюдался дефицит; для калия, марганца, хрома и никеля – избыток содержания. В группе обследуемых женщин-родильниц среднее содержание элементов в волосах также находилось в пределах условной нормы, за исключением цинка, для которого выявлено незначительное превышение условной нормы и железа, для которого наблюдался дефицит. По иммуностропности элементы распределились следующим образом: Zn>Br>Fe, Pb у детей; Ni>Cd>Zn у женщин.

Abstract. In 37 1-3 year old children with complicated social and neurologic anamnesis and 21 puerperants with intrauterine fetal death the immune system parameters, element content and their immunotropic role were examined. The deficiency of Zn and Cu and excess of K, Mn, Cr and Ni in children were noted, while the concentration of other elements were within normal limits. In puerperants, non-significant excess of Zn and deficiency of Fe were revealed. The ability of elements to affect the immune system looks as Zn>Br>Fe, Pb in children and Ni>Cd>Zn in women.

Введение

В последнее время экологические проблемы всё больше привлекают внимание ученых и специалистов различных направлений, поскольку в результате технического прогресса и нерационального использования природных ресурсов антропогенное загрязнение окружающей среды приобрело такие размеры, что стало угрожать здоровью человека [1].

Микроэлементы (МЭ) играют большую роль не только в жизненных процессах здорового организма, как утверждал В.И. Вернадский, но и сохраняют и, возможно, увеличивают, свое важное значение и в больном организме. Органотропное влияние МЭ имеет сложную природу и реализуется на уровне глубинных метаболических процессов, затрагивая биологические структуры и содержащиеся в них ферменты многих клеток и тканей, а также оказывая системное влияние на весь организм. Интенсивность и особенность реагирования организма на любое воздействие неразрывно связана с генетическим «кодом», конституцией человека. Именно это в значительной степени объясняет не всегда одинаковый ответ организма на дефицит, избыток или дисбаланс МЭ, особенно на фоне техногенно-индустриальных негативных факторов среды.

В связи с этим большой интерес представляют данные о содержании химических элементов у различных возрастных категорий населения, а также при различных состояниях и заболеваниях, в том числе иммунной системы [2], которая обнаруживает высокую чувствительность к действию факторов окружающей среды. Изменение ее реактивности свидетельствует как о собственно заболеваниях иммунной системы, так и лежит в основе многих неспецифических соматических болезней [3].

В силу своей высокой чувствительности иммунная система может выступать как маркер воздействия на организм различных антропогенных факторов, т.е. быть

чувствительной индикаторной системой наличия в регионе неблагоприятной для здоровья экологической ситуации. Особый интерес представляет определение обусловленности ее состояния воздействием внешних факторов в условиях химически загрязненной среды. В частности, для ряда таких распространенных поллютантов как тяжелые металлы известно иммуотропное и даже иммуотоксическое действие [2]. Их значимость может быть модифицирована действием как эссенциальных тяжелых металлов, играющих важную роль в функционировании иммунной системы, так и особыми состояниями организма, которые также могут характеризоваться измененным по сравнению со здоровым и благополучным организмом состоянием иммунной системы.

Ранее нами были обследованы практически здоровые дети разных возрастных групп, проживающих в геохимических условиях городской среды на территории Крымского полуострова [4]. Было установлено, что токсичные металлы при их содержании в целом не выходящем за пределы нормы, оказывают определенное влияние на состояние иммунной системы. Тем более можно ожидать увеличение их значимости при дефиците эссенциальных элементов в организме, а также у особых категорий населения – детей с осложненным социальным и неврологическим анамнезом, женщин с внутриутробной гибелью плода.

В связи с вышеизложенным целью настоящего исследования явился сравнительный анализ иммуотропности химических элементов в организме детей с различными отклонениями в психическом развитии, и женщин-родильниц, проживающих на территории Крымского полуострова.

Материалы и методы

Для оценки иммунологического статуса обследовали 37 детей первых трех лет жизни и 21 родильницу, у которых определяли абсолютное содержание форменных элементов белой крови и показатели иммунопродуцирующего ряда лимфоцитов: Т- и В-лимфоциты, иммуноглобулины G, A, M, E, циркулирующие иммунные комплексы (ЦИК). CD-маркеры (CD3+, CD4+, CD8+, CD16+, CD22+, CD25+) выявляли методом непрямой иммунофлуоресценции с использованием моноклональных антител.

Содержание 19 химических элементов в волосах детей определяли рентгенофлуоресцентным методом, а 11 химических элементов в волосах родильниц – методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Известно, что волосы являются наиболее достоверным показателем концентрации минеральных веществ в тканях при их долговременном поступлении в организм, то есть в условиях фоновой экспозиции. Взятие данного биоматериала безболезненно и просто в осуществлении [1].

Статистический анализ данных проводили при помощи программы Statistica 6.0 (Stat-Soft, 2001). Проверку характера распределения содержания химических элементов в волосах выполняли по критериям Колмогорова-Смирнова и Лиллифорс. В случае нормального распределения уровня элемента оценивали средние значения (M), среднеквадратическое отклонение (SD). В случае распределения, отличающегося от нормального – медиану (Me) и интерквартильный размах (25%, 75%). Иммуотропную значимость элементов оценивали по способу оценки влияния элементного дисбаланса на функциональные расстройства нервной системы [5] на основании данных непараметрического корреляционного анализа по Спирмену.

Результаты исследования

По результатам исследования среднее содержание большинства элементов в волосах данного контингента детей находилось в пределах условной нормы. Однако, для цинка и меди в представленной группе наблюдался дефицит; для калия, марганца, хрома и никеля – избыток содержания. В группе обследуемых женщин-родильниц среднее содержание элементов в волосах также находилось в пределах условной нормы, за исключением цинка, для которого выявлено незначительное превышение условной нормы и железа, для которого наблюдался дефицит. Следует отметить, что дефицит эссенциальных элементов,

играющих важную роль в протекании биохимических процессов организма и регуляции функций, достаточно распространенное в последнее время явление [6]. Недостаток цинка наблюдался нами ранее у 62% здоровых родильниц, проживающих в этом же регионе [7], хотя в промышленных регионах Оренбурга в волосах беременных отмечается увеличение этого элемента.

Для интегральной оценки элементного дисбаланса в группе детей первых трех лет жизни с осложненным неврологическим и социальным анамнезом рассчитали коэффициент элементного дисбаланса ($K_{\text{дис}}$), который составил 0,26 [5]. Характер дисбаланса свидетельствовал о гиперэлементозе со стороны некоторых исследованных элементов: К, Mn, Cr, Ni.

Коэффициент элементного дисбаланса в группе родильниц равнялся -0,2, что свидетельствует о некотором гипозэлементозе. Интересно отметить, что содержание цинка и железа в крови обнаруживали тенденцию к снижению с увеличением срока беременности у здоровых женщин [8].

При оценке иммуотропности различных химических элементов были получены следующие данные, свидетельствующие о существенных различиях в значимости исследованных элементов (рис.1). В группе детей первых трех лет жизни наибольшее количество связей (28) обнаружил цинк, затем бром (14), железо (8) и свинец (8). Это в целом соответствует имеющимся литературным данным о многоплановом влиянии таких элементов, как цинк и железо, на все звенья приобретенного и даже врожденного иммунитета [9, 10].

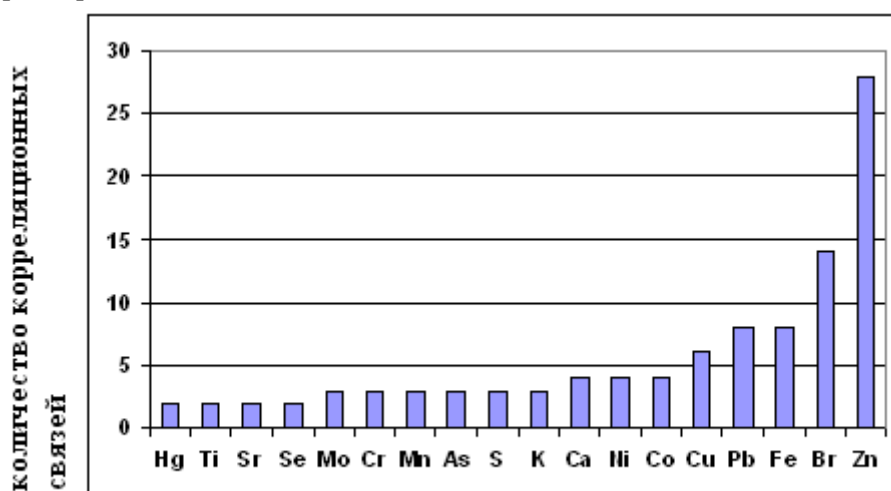


Рис.1. Распределение химических элементов по количеству корреляционных связей

В группе женщин-родильниц исследуемые элементы по количеству корреляционных связей также были неравнозначны для состояния иммунной системы. При этом наиболее важными элементами проявили себя никель (37), кадмий (15) и цинк (10). Интересно, что первые два из них находились в организме в пределах нормы. Если иммуотропная роль цинка хорошо известна, в отношении условно эссенциального никеля имеются сведения о его сходной с железом биологической роли, а также иммуносупрессивном действии при существенном увеличении содержания в организме [11].

Что касается такого токсичного элемента как свинец, значимость которого для обоих обследованных контингентов не превышала 8 баллов, его действие на иммунную систему, как свидетельствуют данные литературы, неоднозначно [12]. Так, при его накоплении в организме развивается выраженный иммунодепрессивный эффект, в основном со стороны клеточного иммунитета [2]. Данные настоящего исследования также подтверждают значимость этого элемента для клеточного иммунитета, однако увеличение содержания свинца сопровождается изменениями количества лейкоцитов перераспределительного

характера: процентное содержание нейтрофилов уменьшается, а лимфоцитов увеличивается. Характерно, что у практически здоровых детей в возрасте 1-6 лет, проживающих также в г. Симферополе, были выявлены корреляционные связи с иммунными показателями клеточного и гуморального звена иммунитета, которые свидетельствовали об иммуносупрессивном действии этого металла [4].

Таким образом, выполненное биомониторинговое и иммунологическое исследование особых контингентов населения Крымского полуострова свидетельствует о значимости ряда химических элементов, как эссенциальных, так и токсичных, для функционального состояния иммунной системы, которое может быть связано не только и не столько с биогеохимическими особенностями полуострова, сколько с изменением элементного баланса и ролью отдельных элементов в развитии патологических состояний.

Литература

1. Агаджанян Н.А., Скальный А.В. Химические элементы в среде обитания и экологический портрет человека. М.: Изд-во КМК, 2001. 83 с.
2. Кудрин А.В., Громова О.А. Микроэлементы в иммунологии и онкологии. М.: ГЭОТАР-Мед, 2007. 543 с.
3. Вельтищев Ю.Е. Экопатология детского возраста // Педиатрия. 1995. №. 4. С. 26–33.
4. Состояние клеточного и гуморального иммунитета у детей различных возрастов в связи с содержанием токсичных тяжелых металлов в организме / А.Е. Слюсаренко [и др.] // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. 2003. Т. 16 (55). № 3. С. 197-202.
5. Пат. Украина. МПК А61В5/00, Способ оценки влияния элементного дисбаланса на функциональные расстройства нервной системы / Евстафьева Е.В., Залата О.А., Евстафьева И.А.; заявитель и патентодатель Гос. Учрежд. «КГМУ имени С.И. Георгиевского». № 64810U; заявл. 15.03.11; опубл. 25.11.11. Бюл. 2011. №22. С.3-4.
6. Вильмс Е.А. Микроэлементозы у детского населения мегаполиса: эпидемиологическая характеристика и возможности профилактики / Е.А. Вильмс, Д.В.Турчанинов, М.С. Турчанинова // Педиатрия. 2011. Т.90. №1. С. 96-101.
7. Элементная диагностика биосред рожениц и их новорожденных / Московчук К.М. [и др.]. // Вестник физиотерапии и курортологии. 2013. №2. Т.19. С.168.
8. Содержание микроэлементов в цельной крови у женщин на разных сроках физиологической беременности / Небышинец Л.М. [и др.]. // Микроэлементы в медицине. 2004. №4. С. 99-101.
9. Абатуров А. Е. Микроэлементный баланс и противoinфекционная защита у детей // Здоровье ребенка. 2008. № 1(10). С. 47 – 50.
10. Iron status and its relationship with lipid peroxidation in patients with acute myocardial infarction / M. Baykan, [et al.] // Acta Cardiol. 2001. Vol. 56. P. 277 – 281.
11. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. М.: Изд. дом «ОНИКС 21 век», 2004. 272 с.
12. Микроэлементозы человека. / Авцын А.П. [и др.]. М: Медицина, 1991. 496 с.

М.А. Солодухина¹, Л.А. Михайлова²
ЭНДЕМИИ ЗАБАЙКАЛЬСКОГО КРАЯ

M.A. Solodukhina, L.A. Mikhailova
ENDEMIC DISEASES TRANS-BAIKAL TERRITORY

¹Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН
672014, г. Чита, ул. Недорезова, 16а, тел. 8-(3022) 20-61-97. E-mail:mabn@ya.ru

²Читинская государственная медицинская академия
672090, г. Чита, ул. Горького, 39а, тел. 8-(3022)-35-43-24. E-mail: pochta@chitgma

Аннотация. Анализ литературных данных показывает, что характеристики геохимической среды Забайкальского края являются причиной таких эндемических заболеваний как эндемический зоб, флюороз, болезни Кешана и Кашина-Бека.

Abstract. The analysis of literature data shows that the geochemical features of the Trans-Baikal environment are the cause of such endemic diseases as endemic goitre, fluorosis, diseases of Kesan and Kashin - Beck.

В Забайкальском крае имеются районы с избытком или недостатком некоторых химических элементов (ХЭ) в воде, почве и других компонентах ландшафтов [1]. Такие территории принято называть биогеохимическими провинциями. Известно, что одним из факторов риска здоровья человека является дисбаланс микро- и макроэлементов в компонентах окружающей среды, характерный для таких районов [1, 2, 3, 4]. О связи между биогеохимическими провинциями и эндемиями еще в 1950 г. писал великий русский геохимик А.Н. Виноградов [5].

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что особенности геохимической среды региона являются причиной таких эндемических заболеваний, как эндемический зоб, флюороз и кариез, селенодефицитный микроэлементоз, уровская болезнь.

Дисбаланс селена в компонентах окружающей среды приводит к развитию селенозов, в случае недостатка селена в питании человека к возникновению эндемического заболевания – селенодефицитная кардиомиопатия – Кешанская болезнь, впервые зарегистрированная на севере Китая, в округе Кешан в 1935 г. [6]. Болезнь Кешана впервые в Советском Союзе была выявлена в Читинской области в 1987 году как эндемическое заболевание. Восточное Забайкалье относится к зоне глубокого селенодефицита - в ряде районов региона выявлены низкие концентрации селена в образцах почв, воды и пищевых продуктах [6]. А.В. Вощенко с соавторами при изучении содержания селена в воде в г. Читы ни в одном источнике не обнаружили такое количество селена, которое могло бы быть определено существующим на тот момент (1996 г.) методом ГОСТа [7]. Эти же авторы установили чрезвычайно низкое содержание селена в муке, из которой выпекают хлеб, а также в мясе сельскохозяйственных животных и птицы [7].

Исследование крови доноров проживающих в г. Чите показало содержание селена в крови и эритроцитах существенно ниже, чем у жителей г. Хабаровска и г. Москвы [8].

Г.А. Дремина и М.В. Прокофьева показали, что в условиях селенодефицита в Забайкалье необходимо вводить в рацион добавку селена [9].

Уровская эндемическая болезнь (болезнь Кашина-Бека) распространена среди населения не только на территории бассейна реки Урова, но и в других районах Восточного Забайкалья, в Зейском районе Амурской области. О причинах возникновения болезни высказывались самые различные мнения и гипотезы. В настоящее время наиболее убедительной является биогеохимическая теория, согласно которой заболевание возникает в результате дисбаланса поступления макро- и микроэлементов с водой и продуктами питания в определенных местностях. Исходя из исследований В. И. Иванова, А. В. Вощенко, Л. П. Никитиной, Л. В. Зайко была предложена фосфатно-марганцевая гипотеза уровской болезни. По свидетельствам авторов содержание подвижных форм фосфатов в

почвах районов эндемии было выше в 2,4 раза против контроля и нормы. Уровень марганца в продуктах растительного и животного происхождения (пшеничной муке, капусте, картофеле, мясе), произведенных в эндемичных по урвской болезни районах, было в 1,5 раза выше нормы. Это послужило основанием для появления теории о модифицирующей роли марганца и фосфора в развитии данного заболевания и проведения исследований, направленных на получение его экспериментальной модели.

Сведения о распространенности эндемического зоба среди населения Восточного Забайкалья имеют более чем столетнюю историю. Зависимость содержания йода в пищевых продуктах от его концентрации в почве и закономерная связь между распространением заболевания среди населения доказана многочисленными исследованиями. Очаги этого заболевания у людей географически совпадают с наличием его у домашних животных [10]. Он проявляется как у взрослых, так и у детей. Исследования, проведенные филиалом НИИ педиатрии в г. Чите показали, что из 1672 детей проживающих в северных районах Забайкалья и Ингодинском районе г. Чита у половины диагностирован эндемический зоб [11]. Н. М. Шагиевой было проведено экспериментально-психологическое исследование, в результате автором установлено, что дети с эндемическим зобом быстро утомляются, не способны произвольно управлять вниманием, прилагают усилия для выполнения задания [12]. Л.В. Аникина, В.Н. Иванов, Л.П. Никитина, А.Ц. Гомбоева показали, что эндемический зоб в Забайкалье развивается на фоне дефицита йода и селена [13; 14]. Среди жалоб пациентов с этим заболеванием преобладают общее недомогание, тревожность, тремор рук и век, сердцебиение, раздражительность, чувство страха, снижение трудоспособности и др. [15].

По литературным данным установлено, что территория Забайкальского края чрезвычайно разнородна по содержанию фторидов в подземных водах различных генетических типов, которые являются основным источником водоснабжения, обеспечивающим более чем на 90% потребность населения в питьевой воде [16].

В районах Харанорского угольного разреза, пос. Шерловая Гора, в г. Краснокаменск, пос. Нерчинский Завод, пос. Новокручининск установлено повышенное содержание фтора в подземных водах [8]. Стоматологическое обследование детей в возрасте 12-15 лет показало, что 88,4 % из них, имеют флюорозные зубы [8], а у обследованных 502 детей в возрасте 6-7 лет жителей г. Краснокаменска в 72% случаев выявлено поражение флюорозом постоянных зубов [17]. Краснокаменск – очаг эндемического флюороза [18].

В Хараноро-Тургинской котловине юго-востока Забайкальского края установлено не только высокое содержание фтора, но и кремния [19], что приводит к флюорозу и заболеваниям костно-мышечной системы у населения этого района [20].

Таким образом биогеохимическая обстановка на территории Забайкальского края довольно разнообразная, что приводит к возникновению эндемических заболеваний. Наиболее изученными являются Кешанская и Урвская болезни, эндемический зоб и флюороз.

Литература

1. Горлачев В.П., Сердцев М.И. Экология Забайкалья и здоровье человека. Чита, 2003. – 96 с.
2. Белан Л.Н. Медико-биологические особенности горнорудных районов // Вестник ОГУ. 2005. № 5. С. 112–117.
3. Жестяников А.Л. Дисбаланс некоторых макро- и микроэлементов как фактор риска заболеваний сердечно-сосудистой системы на севере // Экология человека, 2005. №9. С. 19–25.
4. Аглетдинов Э.Ф., Нургалеев Н.В., Фаршатова Е.Р. [и др.] Влияние полиметаллической пыли медно-цинковых колчедановых руд на состояние минерального обмена и костной ткани // Вестник ОГУ. 2011. № 15 (134). С. 15–18.
5. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М., 1950. – 279 с.
6. Селен в жизни человека и животных. М., 1995. – 242 с.

7. Вощенко А.В., Чугаева В.Н., Говорина Л.И., Красницкая В.В. Геохимическая обстановка в очагах Кешанской болезни // Экологические интоксикации: биохимия, фармакология, клиника. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции. Чита, 1996. – С.20-21.
8. Милосердов А.Я., Белозерцев Ю.А. Влияние окружающей среды на здоровье человека // Экологические интоксикации: биохимия, фармакология, клиника. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции. Чита, 1996. С. 5-9.
9. Дремина Г.А., Прокофьева М.В. Пределы адекватного и безопасного потребления селена человеком в биогеохимических селенодефицитных провинциях // Экологозависимые заболевания (биохимия, фармакология, клиника). Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции. Чита, 1997. – С.192-193.
10. Сердцев М.И. Экология Забайкалья и здоровье человека. – Чита: Изд-во. ЗабГПУ, 2001. – 68 с.
11. Бишарова Г.И., Гольтваница Г.А., Зайко Л.В., Фатьянова Л.А., Прокопенко О.М. Эндемический зоб у детей в районах Забайкалья // Экологозависимые заболевания (биохимия, фармакология, клиника). Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции. Чита, 1997. – С. 139.
12. Шагиева Н.М. Показатели внимания у детей школьного возраста в условиях зобной эндемии Забайкалья // Экологозависимые заболевания (биохимия, фармакология, клиника). Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции. Чита, 1997. – С. 176-177.
13. Аникина Л.В. Экология селена и его значение в организме // Забайкальский медицинский вестник. – №1. – 1996. – С. 46-48.
14. Иванов В.Н., Никитина Л.П., Аникина Л.В., Гомбоева А.Ц. Клинико-биохимические особенности эндемического зоба в Забайкалье. II. Состояние липидного обмена у лиц, страдающих этим заболеванием // Экологозависимые заболевания (биохимия, фармакология, клиника). Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции. Чита, 1997. – С. 66-67.
15. Аникина Л.В., Дремина Г.А., Сошнянина М.П. Клинико-биохимические особенности эндемического зоба в Забайкалье. I. Симптоматика и функциональное состояние щитовидной железы у больных // Экологозависимые заболевания (биохимия, фармакология, клиника). Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции. Чита, 1997. – С. 64-65.
16. Замана Л.В., Гладкая Н.М., Лесникова Ю.В. Хозяйственно-питьевые воды как фактор эндемических и неспецифических заболеваний населения Читинской области // География и природные ресурсы № 2. – 1991. – С. 131-135
17. Белоусов А.В., Фролова Г.И. Очаг флюороза в юго-восточном регионе Забайкалья // Экологические интоксикации: биохимия, фармакология, клиника. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции. Чита, 1996. С. 17-18.
18. Иванов В.Н., Раднаев Э.А., Фатьянова Л.А., Комиссарова Л.М., Гераисмова С.М., Дацюк Г.Ю. Минеральный состав зуба и степень тяжести флюороза // Экологические интоксикации: биохимия, фармакология, клиника. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции. Чита, 1996. С. 42.
19. Кузина И.В., Раднаев Э.А., Савченко М.Ф. Частота и интенсивность флюороза и кариеса с математическим прогнозом заболеваемости в эндемическом очаге // Экологические интоксикации: биохимия, фармакология, клиника. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции. Чита, 1996. – С. 52-54.
20. Кузина И.В. Гигиеническая оценка юго-восточного Забайкалья с позиции эндемического флюороза: дисс... канд. биол. наук / И.В. Кузина. – Чита, 2004. – 154 с.

УДК 574.24

**Т.К. Крупская, С.Н. Анучин, Л.П. Лосева, С.С. Ануфрик, О.С. Циунчик
НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОНТРОЛЯ ЭНДОЭКОЛОГИЧЕСКОГО
СТАТУСА ДЕТЕЙ С ОСОБЕННОСТЯМИ РАЗВИТИЯ, ВОЗМОЖНЫЕ
ПУТИ КОРРЕКЦИИ ПИТАНИЕМ**

**T.K. Krupskaya, S.N. Anuchin, L.P. Loseva, S.S. Anufrik, O.S. Tsiunchik
NEW OPPORTUNITIES FOR MONITORING OF ENDOECOLOGICAL
STATUS OF HANDICAPPED CHILDREN: FEASIBILITY OF DIETARY-
BASED CORRECTION**

УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»

E-mail: fxmioos@mail.ru

Abstract. The method of X-ray fluorescence analysis allows us to identify the level of micro- and macroelements in children with special needs. Children hair served as a biomaterial in our studies. Probable ways of correcting nutritional status of children was investigated.

Масштабность проблемы инвалидизации детей и необходимость ее приоритетного решения подтверждает как мировая, так и отечественная статистика. В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция к увеличению числа инвалидов с детским церебральным параличом и аутизмом. Так, по данным ВОЗ в 1962 г. зарегистрировано 0,4 случая на 1000 детей, в 1982 эта цифра составила 5,6, а в 1992 - 9 случаев на 1000 детей [1, 2]. С начала 2000 г. по настоящее время регистрируется от 13 до 15 случаев ДЦП на 1000 новорожденных, при этом по частоте встречаемости на первый план выходят спастические формы. По сообщению проф. Эдельсона, процент заболеваемости аутизмом растет год от года просто катастрофически. По статистике, в США: до 1978 г. - число здоровых и больных аутизмом людей составляло 1:2000 человек, в 2007 г. - 1:150, в 2012 г. - 1:88, в 2013 г. - уже выявлено 1:50 человек.

Возрастающее число инвалидов делает проблему их реабилитации и социальной адаптации особенно актуальной [3-8].

Цель исследования: составить микроэлементный паспорт детей с особенностями развития (ДЦП, аутисты)

Объект исследования: Объектом наблюдения будут служить дети одинаковые по возрасту и полу, имеющие особенности развития (аутизм, ДЦП) и дети с нормальным развитием.

Предмет исследования: биоматериал (в виде волос), взятых у групп наблюдения (n=60) в возрасте 6-11 лет для количественного определения микро-, макроэлементов.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи исследования:

- а) Подобрать группы наблюдения из числа детей аутистов, ДЦП, здоровых (60 детей);
- б) Отобрать биоматериал в виде волос (60 проб);
- в) Выполнить пробоподготовку и проанализировать методом рентгенофлуоресцентного анализа;
- г) Обработать полученные результаты методом математической статистики с применением статистического пакета программ (Excel, Statistica 6);

Материалы и методы:

В стендовых наблюдениях принимали участие дети (6-11 лет) учреждения «Речицкого дома-интерната для детей инвалидов», имеющие физические отклонения в количестве 20 человек (20 ДЦП); дети-аутисты в возрасте (6-11 лет) (20); и контрольная группа из 20 здоровых детей (6-11 лет).

Проведение лабораторных исследований биоматериала (волос) осуществляли методом рентгенофлуоресцентного анализа на базе лаборатории «Физико-химических

Секция 5. Микроэлементы в медицине, животноводстве, растениеводстве

методов исследований объектов окружающей среды» ГрГУ им. Я. Купалы.

Достоинства метода рентгенофлуоресцентного анализа:

- а) Возможность получения обзорного спектра по всем элементам в одном измерении (до 30 элементов);
- б) Быстрота получения информации (30-40 минут);
- в) Минимальная пробоподготовка биоматериала в виде волос, без разрушения образца (100 мг.);
- г) Малые энергозатраты и реактивы [8, 9].

Результаты и обсуждение:

Полученные данные в ходе наблюдений представлены в таблицах 1 – 2.[10, 11]

Таблица 1

Сравнение средних величин биоэлементов в волосах групп наблюдения (ДЦП, аутисты, контроль) n=60, мкг/г.

элемент	среднее	сигма	ошибка	min	max
ДЦП					
Ca	417,5979	566,0236	126,5667	32,1131	1791,1350
K	385,2475	1075,1561	240,4122	86,885	490,61500
Fe	26,2175	28,0065	6,2624	8,1044	140,7030
Zn	125,8704	55,3430	12,3751	33,9173	207,4315
Cu	8,1381	2,4613	0,5504	4,4965	14,9944
аутисты					
Ca	536,1910	513,1045	114,7337	89,2247	2203,3130
K	121,9563	82,8443	18,5246	45,9838	343,4681
Fe	16,5135	7,4894	1,6747	6,8584	34,9222
Zn	117,5040	50,5168	11,2959	27,3412	214,3692
Cu	13,0384	5,4389	1,2162	5,6914	29,9533
контроль					
Ca	646,8784	666,0056	148,9234	103,6593	2424,4160
K	232,1952	237,2652	53,0541	48,1437	879,5687
Fe	19,2854	8,4574	1,8911	7,6828	40,5811
Zn	121,6024	79,2188	17,7139	40,2634	325,8169
Cu	10,5696	5,8727	1,3132	4,9491	29,1208

Выводы:

а) Впервые показана возможность применения метода рентгенофлуоресцентного анализа, как контроля оценки эндоэкологического статуса детей с особенностями развития (ДЦП, аутисты).

б) Составлен микроэлементный паспорт детей с особенностями развития.

в) Как видно из представленных данных, имеет место большой разброс в показателях биоэлементов (кальций, калий, цинк, железо, медь),тяжёлых металлов (свинец,ртуть,кадмий).

г) Следует отметить, что для нормализации рациона питания детей с особенностями развития по эссенциально-значимым элементам требуется индивидуальный подход с учётом данных микроэлементного паспорта.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

Сравнение средних величин тяжелых металлов в волосах групп наблюдения (ДЦП, аутисты, контроль) n=60, мкг/г.

элемент	среднее	сигма	ошибка	min	max
ДЦП					
Cd	0,1526	0,1395	0,0312	0,0000	0,5512
Hg	0,3618	0,1785	0,0399	0,1069	0,8890
Pb	5,7132	6,2693	1,4019	0,4581	26,2741
аутисты					
Cd	0,2495	0,2091	0,0468	0,0238	0,7456
Hg	0,5994	0,5442	0,1217	0,0517	1,9688
Pb	2,9281	1,4240	0,3184	0,3929	6,1076
контроль					
Cd	0,1763	0,1321	0,0295	0,0000	0,3782
Hg	0,3233	0,2348	0,0525	0,0000	0,9435
Pb	2,4407	1,0245	0,2291	0,4469	4,2558

Литература

1. Семенова К.А. Лечение двигательных расстройств при детских церебральных параличах / К.А. Семенова. М.: Медицина, 1976. - с. 3-30.
2. Семенова К.А. Восстановительное лечение детей с перинатальным поражением ЦНС и ДЦП / К.А. Семенова. М.: Закон и порядок, 2007. - с. 15.
3. Бадалян Л.О. Детские церебральные параличи / Л.О. Бадалян, Л.Т. Журба, О.В. Тимонина. Киев: Здоровья, 1988. - 328 с.
4. Бадалян Л.О. Детская неврология / Л.О. Бадалян. М.: Медицина, 1984. - 426 с.
5. Солодова Е.Л. Современные технологии ЛФК в реабилитации детей на базе ГЦВЛДПН / Е.Л. Солодова // Актуальные вопросы реабилитации: материалы юбилейной научно-практической конференции в Педиатрической медицинской академии. СПб, 2006. - с.188-191.
6. Vaclav Vojta. Official website – Mode of access: <http://www.vojtaprinzip.de/>[2012]
7. Эпидемия аутизма. Итоги 1-ой международной конференции «Аутизм: вызовы и решения», 18-20 апреля 2013, Москва
8. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. Иркутск, 1999. 166 с.
9. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
10. Биоэлементный статус населения Беларуси: экологические, физиологические и патологические аспекты: [монография / Л. М. Беляева и др.] ; под ред. Н. А. Гресь, А. В. Скального. - Минск : Харвест, 2011. - 350 с.
11. Терешкова Т.Е., Лосева Л.П., Максимович Е.С., Ануфрик С.С. Перспективы применения метода рентгено-флуоресцентного анализа в условиях занятием иппотерапией, проблемы становления в Республике Беларусь / сборник научных статей «Современные проблемы и перспективы развития адаптивной физической культуры», Гродно, 2012, с. 10-13 /

А.О. Ковригин^{1,2}, А.В. Пузанов², А.Ф. Лазарев²

**ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ КАК ИНДИКАТОР
МЕДИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НЕБЛАГОПОЛУЧИЯ ТЕРРИТОРИИ
ЛОКТЕВСКОГО РАЙОНА АЛТАЙСКОГО КРАЯ**

A.O. Kovrigin^{1,2}, A.V. Puzanov¹, A.F. Lazarev²

**MALIGNANCIES AS AN INDICATOR OF MEDICAL AND
ECOLOGICAL TROUBLE AREAS LOKTEVSKY ALTAI TERRITORY**

¹Институт водных и экологических проблем СО РАН

²Алтайский филиал Российского онкологического научного центра им. Н.Н. Блохина
РАМН

656038, Барнаул, ул. Молодежная, 1, (3852)243927, E-mail: anton-kovrigin@yandex.ru

Аннотация. Проанализирована заболеваемость злокачественными новообразованиями легких населения, проживающего на территории сельских советов Локтевского района за период с 2000 по 2010 годы. Представлена картосхема ранжирования территории сельских советов района по показателям заболеваемости населения злокачественными новообразованиями легкого.

Abstract. The incidence of lung malignant neoplasms in the population from Loktevsky region was analyzed for the years 2000-2010. The scheme of ranking the region's territory by the incidence of lung malignant neoplasms is presented.

В Российской Федерации по результатам социально-гигиенического мониторинга Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека в 2013 году 156,4 млн. человек проживает в условиях неблагоприятной медико-экологической обстановки. Ориентировочная доля наиболее подверженного населения от экологических факторов составляет 72,9 %; от социальных факторов - 58,4% и 55,3% - от факторов образа жизни [1,2]. Приоритетными экологическими факторами, формирующими негативные тенденции в состоянии здоровья населения, являются комплексные химические, биологические и физические нагрузки на население, непосредственно влияющие на формирование популяционного здоровья населения. К индикаторным показателям заболеваемости населения отнесены: заболеваемость органов дыхания, в том числе детей, органов пищеварения, эндокринной и костно-мышечной систем, инфекционными и паразитарными болезнями, злокачественными новообразованиями и др. [3,4]. Среди отдаленных медицинских последствий воздействия на население антропогенного загрязнения окружающей среды химической этиологии особое место занимают злокачественные новообразования. Принято считать, что до 90% всех случаев возникновения злокачественных новообразований обусловлено воздействием канцерогенов окружающей среды. Из них 70-80% относятся к химическим факторам и 10% - к радиационным [5,6,7]. К настоящему времени выявлено достаточно большое количество химических загрязняющих веществ, оказывающих влияние на формирование заболеваемости злокачественными новообразованиями [8,9].

Современное состояние окружающей среды и здоровья населения в Алтайском крае сформировалось в процессе не только естественного эволюционного развития, но и в результате продолжительных негативных техногенных воздействий. К ним относятся: длительные испытания ядерных устройств на Семипалатинском полигоне (1949-1989 гг.), широкомасштабное поднятие целинных и залежных земель (1954-1957 гг.), многолетнее использование в агропромышленном комплексе хлорорганических, фосфорорганических и ртутьсодержащих пестицидов, устойчивых в окружающей среде и образующих высокотоксичные метаболиты, трансграничные переносы загрязняющих веществ из других регионов на территорию края и др. [10,11,12,13,14,15,16].

Особый полифакторный загрязняющий комплекс среды сложился на территории края в Локтевском районе. Кроме перечисленных техногенных загрязнений, дополнительный вклад внесла горнодобывающая и горно-перерабатывающая промышленность: разработкой полиметаллических руд и их промышленным обогащением; наличием хвостохранилищ Алтайского горно-обогатительного комбината, способствующих образованию локальных очагов повышенного содержания тяжелых металлов, в том числе и, в приземном слое воздуха под влиянием экзогенных процессов (эрозии, дефляции). Экологическое неблагополучие в районе обусловлено еще и региональными особенностями территории, связанными с орографическими, геоморфологическими и климатическими характеристиками. От них, прежде всего, зависят уровни накопления и перераспределения основных загрязняющих веществ [17,21,22,23,24,25].

На основании многолетнего геохимического мониторинга предприятий горнорудной промышленности края научными сотрудниками лаборатории биогеохимии ИВЭП СО РАН установлено, что основная роль в формировании техногенных ландшафтов принадлежит твердым и жидким отходам хвостового передела, в составе которых обнаружены аномально высокие остаточные концентрации тяжелых металлов 1-3 классов опасности. Основным источником загрязнения окружающей среды является техногенное запыление от двух хвостохранилищ Алтайского горно-обогатительного комбината, которые непосредственно влияют на состояние здоровья жителей [18,19,20]. Контроль за качеством атмосферного воздуха на территории Локтевского района края осуществляется лабораториями ФБУЗ и лабораториями мониторинга загрязнения окружающей среды ГУ «Алтайский ЦГМС». В г. Горняке наблюдения проводятся на 2 стационарных постах и 1 маршрутном посту в п. Кировский за 9 примесями (пыль, диоксид серы, оксид углерода, диоксид и оксид азота, сероводород, сажа, фенол, формальдегид), с периодичностью отбора проб 6 дней в неделю, 3 раза в сутки. Кроме того, в г. Горняке проводятся подфакельные и маршрутные исследования в зоне влияния промышленных предприятий, на автомагистралях и в зоне жилой застройки, определяется содержание бенз(а)пирена и тяжелых металлов; в аварийных ситуациях предусмотрено определение хлора и аммиака. В 2013 г. пробы атмосферного воздуха с превышением ПДКм.р. в 1,1 - 2,0 раза регистрировались в г. Горняк и п. Кировский. Выбросы основных загрязняющих веществ в атмосферу стационарными источниками, предоставленные территориальным органом Федеральной службы государственной статистики по Алтайскому краю остаются высокими в районе на протяжении десятков лет (тыс. тонн): 2,659 (1999), 2,891 (2000), 3,215 (2001), 3,853 (2002), 4,891(2003), 4,692 (2004), 4,496 (2005), 3,462 (2006), 2,793 (2007), 2,691 (2008), 2,612 (2009), 2,698 (2012), 2,679 (2013) [26,27,28].

Согласно данным Федерального научного центра медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения Роспотребнадзора по оценке негативного воздействия выбросов хвостохранилищ Золотушинской обогатительной фабрики ОАО «Алтайполиметалл» на здоровье населения района в г. Горняке и пос. Кировском выполнен анализ атмосферного воздуха по 6 показателям: взвешенные вещества, углерод оксид, углерод черный, азот оксид (IV), медь оксид, свинец. Превышение гигиенических нормативов до 1,1-2,0 ПДКм.р., зарегистрировано для взвешенных веществ, углерода оксида, углерода черного и оксида меди. В г. Горняке наибольший вклад в риск для здоровья населения, оцениваемый по значению доли превышения референтной концентрации хронического воздействия, создаётся за счёт взвешенных веществ, меди (II) оксида, углерод оксида, углерода черного. На территории района установлен: недопустимый риск развития заболеваний органов дыхания (OR 1,8), обусловленный хронической экспозицией оксида меди (II) и взвешенных веществ; недопустимый риск развития патологии системы крови (OR 4,7), – в связи с хроническим комбинированным действием оксида углерода, диоксида азота и свинца; суммарный

индивидуальный канцерогенный риск для взрослого населения – от $2,1 * 10^5$ в пос. Кировский до $2,4 * 10^5$ в г. Горняк [26,27].

В структуре заболеваемости злокачественными новообразованиями населения рак легкого занимает лидирующие позиции. Удельный вес больных со злокачественными новообразованиями легкого, выявленных при проведении профилактических осмотров, от числа больных с впервые в жизни установленным диагнозом в 2006 году составил 12,0%, 2007 -11,89%, 2008 – 11,6%, 2009 – 11,3%, 2010 – 11,0%. Аналогичная ситуация наблюдается и в Алтайском крае. В период с 1980 по 1988 гг. в крае происходил статистически значимый рост заболеваемости злокачественными новообразованиями легких с $67,5$ до $103,2 * 10^5$ населения. С 1988 по 1995 отмечалась стабилизация с $103,2$ до $103,4 * 10^5$ населения. С 1995 по 2013 гг. установлено статистически значимое снижение с $103,4$ до $75,3 * 10^5$ населения, однако сохраняющаяся на высоких цифрах [29,30,31,32].

Нами проведено эпидемиологическое исследование заболеваемости злокачественными новообразованиями легких населения сельских населенных пунктов Локтевского района Алтайского края за период с 2000 по 2010 гг. В расчетах использовались диагнозы, установленные пациентам впервые в жизни. На основании полученных результатов была создана картосхема заболеваемости злокачественными новообразованиями района в разрезе территорий сельских советов. В качестве показателя сравнения при ранжировании использовался показатель заболеваемости злокачественными новообразованиями легких населения, проживающего на территории Алтайского края за период с 2000 по 2010 гг.

Исходя из полученных результатов, были сформированы три ранга:

- к первому рангу относятся территории Золотухинского, Успенского, Новенского и Кировского сельских советов, с показателем заболеваемости от $29,03$ до $53,2 * 10^5$ населения. Заболеваемость населения в перечисленных сельских советах этого ранга ниже среднего уровня заболеваемости данной нозологией по краю ($57,11 * 10^5$ населения);
- ко второму рангу относятся территории Александровского, Устьянского, Покровского, Гилевского, Второкаменского, Новомихайловского, Ермошихинского, Локтевского, Масальского, Самарского и Николаевского сельских советов, с показателем заболеваемости от $58,28$ до $101,24 * 10^5$ населения, превышающим средний показатель по данной нозологии на территории края до 100%;
- к третьему рангу относятся территории Ремовского и Георгиевского сельских советов, с показателями заболеваемости $114,37$ и $123,91 * 10^5$ населения соответственно, превышающими среднекраевой показатель более чем в 2 раза.

Результаты ранжирования территории Локтевского района по показателям заболеваемости населения злокачественными новообразованиями легких приведены на картосхеме 1.

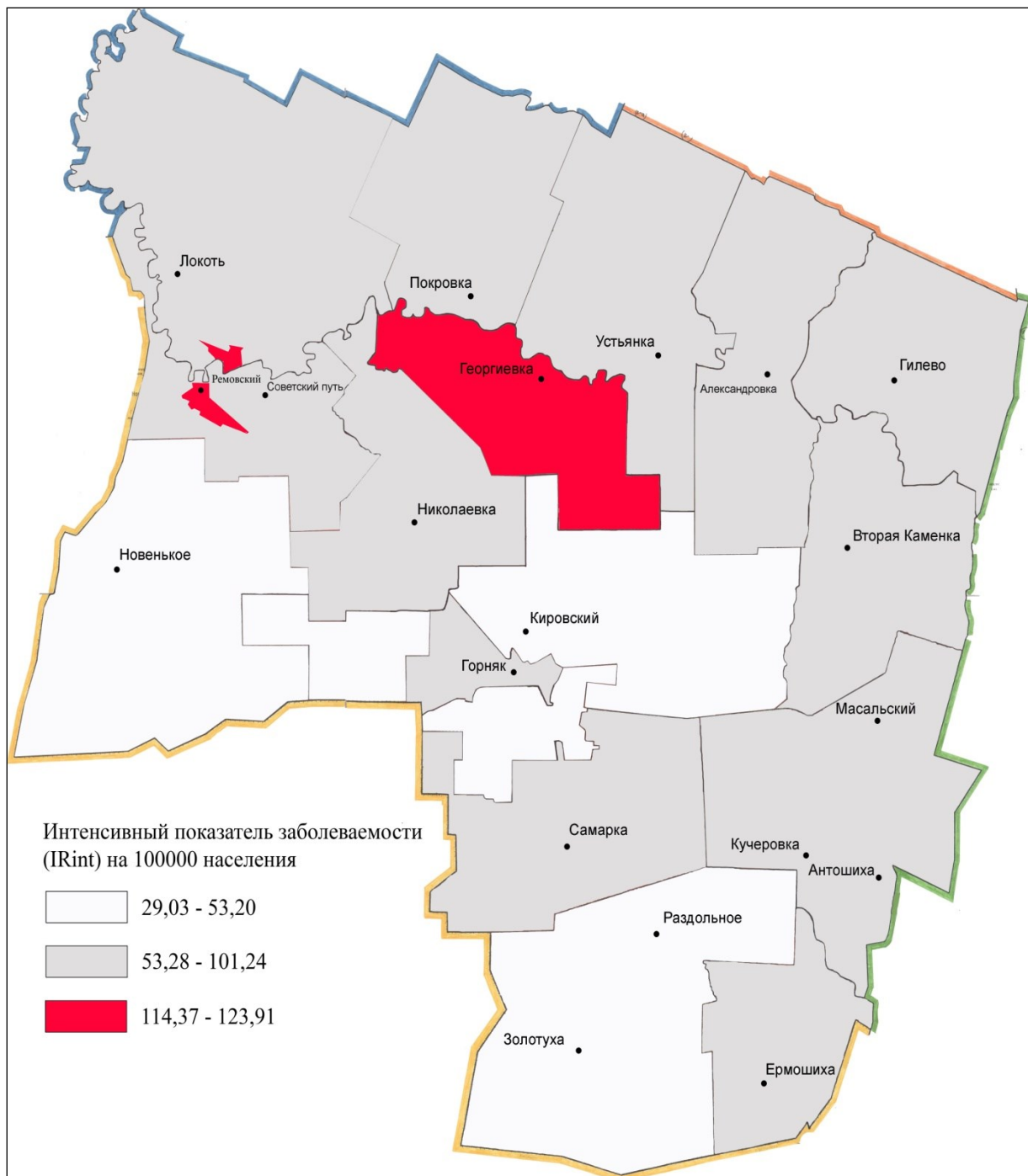
Выводы

В настоящее время в г. Горняке происходит хроническое локальное техногенное загрязнение наземных экосистем тяжелыми металлами, которые представляют наибольшую опасность для окружающей среды, так как доминирующая форма миграции тяжелых металлов – аэрогенная риск развития заболеваний органов дыхания у населения в районе высокий. Выявленные сельские населенные пункты с высоким показателем заболеваемости злокачественными новообразованиями легких требует дальнейшего углубленного изучения.

Литература

1. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации в 2013 году: Государственный доклад. - М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2014. - 191 с.

2. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2013 году: Государственный доклад. – М.: Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, 2014. – 463 с.
3. Онищенко Г.Г. О санитарно-эпидемиологическом состоянии окружающей среды //Гигиена и санитария №2, 2013. - С.4-10



Картосхема 1. Заболеваемость злокачественными новообразованиями легких населения Локтевского района Алтайского края за период с 2000 по 2010 гг.

4. Лазарев А.Ф. Экологическая эпидемиология онкологических заболеваний //Современные методы лечения онкологических больных: достижения и неудачи Тезисы докладов Российской научно-практической конференции с международным

- участием 4-5 июля 2006 г. Барнаул /под редакцией д.м.н., профессора А.Ф. Лазарева – Барнаул: АЗБУКА, 2006 – С.293-294
5. Профилактика, ранняя диагностика и лечение злокачественных новообразований /под общей редакцией академика РАН и РАМН, профессора М.И. Давыдова. - М.: Издательская группа РОНЦ, 2005. – 423 с.
 6. Lazarev A.F, Petrova V.D., Terekhova S.A., Sinkina T.V, Selezneva., I.A. Factor analysis in early detection of malignancies. //J. of Clinical Oncology 2006 ASCO annual meeting Proceeding. – Vol. 24, No. 18S, June 20, 2006. – 57s.
 7. IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to humans//Тobacco smoking.-Lyon: IARC, 1986.—38.—421 p.
 8. Канцерогенные вещества. Справочник. - Материалы Международного агентства по изучению рака /под ред. В.С Турусова. - М.: Медицина, 1987. - 333 с.
 9. Гигиенические нормативы ГН 1.1.725-98 «Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека» (утв. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 23 декабря 1998 г. N 32).
 10. Медико-экологическая ситуация в Алтайском крае. /Я.Н. Шойхет, Н.Ф. Герасименко, В.И. Киселев, В.П. Попов и др. // Вестник научной программы «Семипалатинский полигон – Алтай». - 1994.- № 2. - С. 5 - 20.
 11. Винокуров Ю.И., Красноярова Б.А. Очаги экологического риска в Алтайском крае: предварительный анализ //Проблемы региональной экологии. – Екатеринбург. – 1997 №2-3 - С.41-51
 12. Последствия радиационного воздействия ядерных испытаний населения Алтайского края и меры по его социальной защите /под ред. С.К. Шойгу. – Барнаул: АзБука, 2003. – 412 с.
 13. Алейников М.В. Сельское хозяйство Алтайского края в период освоения целинных и залежных земель. Конец 1953-1964 гг.: дисс. канд. ист. наук. - Бийск, 2004 – 221 с.
 14. Антонова О.И. Применение удобрений в Алтайском крае /О.И. Антонова, Л.М. Бурлакова, В.В. Нестеров. – Барнаул: АСХИ, 1986. – 106 с.
 15. Робертус Ю.В., Рихванов Л.П., Пузанов А.В. О проблеме трансграничного переноса отходов предприятий Восточного Казахстана на территорию Алтая //Мир науки, культуры, образования 2010, №4, ч.2. – С. 287-289.
 16. Экологическая ситуация и распространенность болезней среди населения Алтайского края, проживающего вблизи зон влияния ракетно-космической деятельности /под общей редакцией Я.Н. Шойхета /Я.Н. Шойхет, И.Б. Колядо, С.В. Плугин, А.В. Пузанов – Барнаул: Азбука, 2008 – 292 с.
 17. Экологическая экспертиза Локтевского района как территории с повышенной антропогенной нагрузкой /Ю.И. Винокуров, З.Н. Замятина, А.Е. Каплинский, В.В. Кириллов, Б.А. Красноярова, Л.В. Пестова, А.В. Пузанов, Л.Н. Пурдик, И.Н. Ротанова, И.А. Суторихин, И.А. Хлебович, Ю.М. Цимбалей и др. //Экология ландшафта и планирование землепользования: Тезисы докладов Всероссийской конференции (Иркутск, 11-12 сентября 2000 г.) – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. – С.46-49.
 18. Формирование техногенных ландшафтов и загрязнение окружающей среды под воздействием горнодобывающих и горно-перерабатывающих предприятий Алтая /А.В. Пузанов, С.В. Бабошкина, Ю.В. Робертус, И.В. Горбачев, Р.В. Любимов //Мир науки, культуры, образования 2007, № 1(4). – С.4 - 10.
 19. Загрязнение окружающей среды под влиянием горнодобывающих и горно-перерабатывающих предприятий Алтая /А.В. Пузанов, Ю.В. Робертус, И.В. Горбачев, С.В. Бабошкина, Р.В. Любимов //Проблемы региональной экологии. 2008. № 6. С.28-32.

20. Рождественская Т.А. Тяжелые металлы в почвах и растениях юго-западной части Алтайского края: дисс. канд. биол. наук. - Новосибирск, 2003. – 116 с.
21. Пузанов А.В., Бабошкина С.В., Горбачев И.В. Приоритетные элементы-загрязнители (Zn.Pb.Cd.Al) в огородных почвах и овощах приусадебных участков городов Барнаула, Бийска, Горняка //Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2009. № 10. С. 46-50.
22. Пузанов А.В., Рождественская Т.А., Горбачев И.В. Тяжелые металлы в компонентах техногенных озер района Алтайского ГОКа //Мир науки, культуры, образования 2009, № 2(14). – С.11 - 13.
23. Хлебович И.А., Пузанов А.В., Ротанова И.Н. Медико-экологический анализ региональных биогеохимических ситуаций / Матер. 3-й Российской биогеохимической школы, Горно-Алтайск, 4-8 сентября 2000 г. «Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы». Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. РАН, 2000.- С. 329-331
24. Хлебович И.А., Пузанов А.В., Ротанова И.Н. Медико-экологический анализ региональной биогеохимической обстановки // Сибирский экологический журнал. - 2001. - № 2. - С. 255-263.
25. Соломатина Н.Г., Малкова Н.Н. Медико-экологические проблемы применения пестицидов в степной и лесостепной зонах Алтайского края (Локтевский и Тальменские районы) //Географические проблемы Алтайского края: тезисы научно-практической конференции. – Барнаул, 1991 - С.138-142
26. Государственный доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Алтайском крае в 2013 году» /Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Алтайскому краю ФБУЗ, «Центр гигиены и эпидемиологии в Алтайском крае» - Барнаул, 2014 - 274 с.
27. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае в 2013 году». – Барнаул, 2014 – 114 с.
28. Основные показатели социально-экономического положения муниципальных районов и городских округов Алтайского края: Ст. сб. /Территориальный орган Федеральной службы государственной статистики по Алтайскому краю. – Барнаул, 2010. – 276 с.
29. Злокачественные новообразования в России в 2012 году (заболеваемость и смертность) / Под ред. А.Д. Каприна, В.В. Старинского, Г.В. Петровой - М.: ФГБУ «МНИОИ им. П.А. Герцена» Минздрава России. 2014. - 250 с.
30. Лазарев А.Ф., Федоскина А.В. Злокачественные новообразования в Алтайском крае в 2013 году //Таргетная терапия в онкологии: материалы Российской научно-практической конференции с международным участием 19-20 июня 2014 года г. Барнаул (под редакцией д.м.н., профессора А.Ф. Лазарева). Барнаул: АЗБУКА, 2014. – С.3-4.
31. Динамика заболеваемости раком легкого в Алтайском крае с 1980 по 2013 гг. /А.Г. Агеев, В.П. Нечунаев, А.В. Федоскина, А.А. Максименко, А.У. Панасьян, И.В. Дегтярев, В.М. Карпов, А.Ф. Лазарев //Таргетная терапия в онкологии: материалы Российской научно-практической конференции с международным участием 19-20 июня 2014 года г. Барнаул (под редакцией д.м.н., профессора А.Ф. Лазарева). Барнаул: АЗБУКА, 2014. – С.5.
32. Шойхет Я.Н., Лазарев А.Ф., Агеев А.Г. Рак лёгкого в Алтайском крае. - Барнаул: АГМУ РИО, 2006. - 158 с.

О.А. Залата

**НЕЙРОТРОПНАЯ РОЛЬ НЕКОТОРЫХ БИОЭЛЕМЕНТОВ (ПО
ДАНЫМИ НЕЙРО- И ПСИХОФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО
ОБСЛЕДОВАНИЯ ДЕТЕЙ И ПОДРОСТКОВ, ПРОЖИВАЮЩИХ НА
ТЕРРИТОРИИ КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА)**

O.A. Zalata

**NEUROTROPIC ROLE OF SOME BIOELEMENTS (ON DATA OF
NEURO- AND PSYCHOLOGICAL EXAMINATION OF CHILDREN AND
ADOLESCENTS FROM THE CRIMEA)**

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского»

Медицинская академия им. С.И. Георгиевского. E-mail: olga_zalata@mail.ru

Аннотация. В статье представлены данные о нейротропной роли ряда биоэлементов (Ca, Fe, Mn, Ni, Mo, Sr и Pb) в организме детей и подростков, проживающих на территории полуострова Крым по данным нейро- и психофизиологического обследования.

Abstract. A review of the neurotrophic role of some bioelements (Ca, Fe, Mn, Ni, Mo, Sr and Pb) in organisms of the Crimean children and adolescents based on the results of neuro- and psychological examination was discussed.

Многочисленные исследования последнего времени показывают, что в условиях прогрессивного химического загрязнения окружающей среды происходит и загрязнение организма человека (S.Araki, K.Murata, P.Grandgjean, S.Caroli, D.Sursel, Кудрин А.В., Громова О.А., Скальный А.В., Скальная М.Г., Транковская Л.В., Евстафьева Е.В., Фролова Т.В., Гжегоцкий М.Р.). Это актуализирует необходимость продолжения изучения физиологической роли химических элементов в обеспечении функций организма человека в новых условиях антропогенно модифицированной окружающей среды. Наиболее целесообразным подходом для этого является организация и проведение натуральных биомониторинговых исследований, когортами в которых могут быть наиболее уязвимые контингенты населения и наиболее чувствительные системы организма. К числу таковых относятся дети и центральная нервная система (ЦНС) [1, 2]. В научной литературе представлено достаточно большое количество данных о влиянии химических элементов, как эссенциальных, так и токсичных на функциональное состояние мозга [3, 4]. В то же время эффект комплексного влияния отдельных химических факторов может существенно модифицироваться в результате нарушения их количественного соотношения в организме. В связи с этим целью настоящего исследования явился анализ нейротропности как некоторых микроэлементов (железо, марганец, никель, молибден, стронций, свинец), представленных в организме в очень низких концентрациях, так и макроэлемента - кальция, роль которого в обеспечении межсинаптических коммуникаций в нервной системе крайне важна, при их эндогенном содержании в организме здоровых детей и детей с различными отклонениями в психическом развитии, проживающих на территории Крымского полуострова.

Материалы и методы

Обследовали 4 группы детей – практически здоровых и с отклонениями в психическом развитии. Методом лонгитюдинального (длительного) наблюдения у группы практически здоровых школьников (n=30), жителей г. Симферополь (Республика Крым) выполняли оценку состояния элементного баланса, нейро- и психофизиологических параметров, начиная с 12-ти и до 15 лет. Методом поперечного наблюдения (однократного) проводили биомониторинг и регистрацию нейро-, психофизиологических параметров у детей (12,8±0,3) лет с задержкой психического развития, проживающих в условиях интерната (n=30); у детей первых 3-х лет жизни, с осложненным неврологическим и социальным анамнезом, проживающих в условиях дома ребенка (n=37); у детей (9,1±1,6)

лет с задержкой психического и умственного развития, которые воспитываются в условиях семьи и обучаются в специализированной школе (n=20).

Содержание химических элементов в волосах определяли рентгено-флуоресцентным методом. Процедура инструментального, психологического обследования детей, отбор биопроб волос соответствовали международным этическим стандартам, утвержденным в Хельсинкской декларации 1975 г.

Для оценки влияния химических элементов на функциональное состояние ЦНС использовали регистрацию текущей ЭЭГ в состоянии покоя и при различных функциональных пробах (глаза закрыты/открыты, решение арифметической задачи) с последующим корреляционным анализом величин абсолютной спектральной мощности (СМ) и содержания биоэлементов в волосах. Регистрацию и анализ ЭЭГ осуществляли с помощью компьютеризированного электроэнцефалографического комплекса («Тредекс», Украина), отводя потенциалы монополярно от 16 локусов по системе «10-20» в звуко- и свето- изолированном помещении. В силу сложности, обусловленной возрастом детей, воспитанников дома ребенка регистрация ЭЭГ в этой группе не выполнялась. У детей с задержкой психического и умственного развития при записи ЭЭГ не выполняли тест на решение арифметической задачи.

Для оценки влияния химических элементов на высшие психические функции (произвольное внимание, кратковременная память) применяли психологические тесты (корректирующая проба, таблицы Шульте, 10 слов) с последующим корреляционным анализом бальных величин показателей когнитивных функций и содержания химических элементов.

Статистический анализ данных проводили при помощи программы Statistica 6.0. Характер распределения содержания химических элементов в волосах оценивали по критериям Колмогорова-Смирнова и Лиллифорс. Поскольку проверка характера распределения элементов показала, что в разные годы наблюдения и в разных группах характер распределения отличался, содержание элементов в волосах оценивали как по значениям среднего и среднеквадратичного отклонения ($M \pm SD$), так и медианы (Me), учитывая интерквартильный размах (25%, 75%). Для количественной оценки степени элементного дисбаланса рассчитывали критерий дисбаланса ($K_{дис}$) [5].

Результаты исследования

Элементный профиль организма детей и подростков с одной стороны может выступать в качестве индикатора неблагополучия в состоянии здоровья, а с другой как интегральный показатель природных и социальных условий проживания. В связи с этим первой частью анализа полученных данных явилась оценка состояния элементного баланса во всех группах детей.

Рассчитав $K_{дис}$, установили, что состояние элементного баланса имело свои особенности, как в группах детей с разным состоянием развития психических функций и разным социальным статусом, так и в группе практически здоровых школьников на протяжении всего периода лонгитюдного наблюдения.

У практически здоровых детей элементный баланс имел фазный характер: от гипозлементоза в начале наблюдения, до гиперэлементоза в старшем возрасте. Самым оптимальным баланс элементов был при среднем возрасте школьников 13,5 лет, когда $K_{дис}$ был минимальным и составил 0,14 (табл.1).

Анализ состояния элементного баланса в трех группах детей с особенностями в психическом развитии и разными условиями проживания показал наличие гиперэлементоза с разной степенью выраженности, от тенденции до явного (табл. 2).

Так, у детей с задержкой психического и умственного развития, воспитывающихся в семьях гиперэлементоз обеспечивался за счет избытка содержания Ca, Ni, Fe ($K_{дис}=1,3$). У детей, воспитанников интерната с задержкой психического развития была установлена тенденция к гиперэлементозу за счет избытка Ca и Ni ($K_{дис}=0,85$). Наименее выраженной

Секция 5. Микроэлементы в медицине, животноводстве, растениеводстве

степень гиперэлементоза, при обнаруженных избыточных концентрациях в организме Mn и Ni, была в группе детей с осложненным неврологическим и социальным анамнезом, проживающих в условиях дома ребенка ($K_{\text{дис}}=0,57$). Обращал на себя внимание факт того, что во всех этих группах в организме этих детей были установлены превышающие верхнюю границу условной нормы концентрации условно-эссенциального никеля.

Таблица 1

Степень элементного дисбаланса у практически здоровых детей, проживающих на территории Крымского полуострова

Год лонгитюда	1 год	2 год	3 год	4 год
Возраст	12,5±0,1 лет	13,5±0,1 лет	14,5±0,1 лет	15,5±0,1 лет
Формула элементного состава волос	<i>Ca(2-), Fe(2-), Mn, Ni, Mo, Sr, Pb</i>	<i>Ca, Fe(2-), Mn, Ni, Mo, Sr, Pb</i>	<i>Ca, Fe, Mn, Ni (1+), Mo, Sr, Pb</i>	Ca(3+), Fe, Mn(1-), Ni (3+), Mo, Sr, Pb (2+)
$K_{\text{дис}}$	-0,57	-0,29	0,14	1

Примечание: жирным шрифтом выделены избыточные, полужирным курсивом – дефицитные концентрации элементов.

Таблица 2

Степень элементного дисбаланса у детей с нарушением развития психических функций, проживающих на территории Крымского полуострова

Группа	Интернат (n=30)	Дом ребенка (n=36)	Спец. школа (n=20)
Возраст	12,8±0,3 лет	2,3±0,4 лет	9,1±1,6 лет
Формула элементного состава волос	Ca(3+), Fe, Mn, Ni(3+), Mo, Sr, Pb	Ca, Fe, Mn(1+), Ni(3+), Mo, Sr, Pb	Ca(3+), Fe(3+), Mn, Ni(3+), Mo, Sr, Pb
$K_{\text{дис}}$	0,85	0,57	1,3

Примечание: те же.

Известно, что при различных патологических процессах в нервной системе может изменяться обмен биоэлементов, а, следовательно, и их баланс [3, 6]. Возможно, что не только известное неблагоприятное воздействие химических факторов окружающей среды влияет на развивающийся организм детей, вмешиваясь в состоянии элементного баланса [1, 2], а в случае нарушений психического развития усугубляется и рядом других обстоятельств. Так, установлено, что у детей, воспитывающихся в условиях интернатов и детских домов, чаще, чем у здоровых ровесников, выявляют эклампсию у матерей, алкоголизм и курение у родителей, недоношенность, низкую массу тела при рождении [7]. Все указанные причины в комплексе, могут негативно влиять на состояние элементного баланса организма ребенка.

На следующем этапе проанализировали степень обусловленности состояния биоэлектрической активности мозга у выбранных когорт детей с состоянием их элементного баланса. Сравнительную оценку нейтротропности элементов выполняли по числу выявленных достоверных корреляционных связей, устанавливая их распределение в убывающем порядке.

В группе здоровых детей и подростков наибольшее количество корреляций (64) было в возрасте 12-ти лет, когда элементный статус характеризовался как гипозэлементоз (табл.1), а наименьшее – 7 в 13 лет, когда степень дисбаланса была минимальной. За все время наблюдения наиболее тесные связи характеристик ЭЭГ были с уровнями Sr, Ca, Fe, Pb ($0,30 < r < 0,57$). Чаще всего связи обнаруживались при регистрации ЭЭГ с открытыми глазами (52 корреляции), реже – при пробе «глаза закрыты» (44). Наиболее реактивными частотными диапазонами ЭЭГ-активности к содержанию элементов в возрасте 12-14 лет были дельта- и тета-, а в 16 лет – альфа- и бета-1,2 ритмы.

Сравнительная оценка нейтротропности элементов у детей, воспитанников интерната показала следующую зависимость: Pb(67)>Ni(38)>Mn(17)>Ca(4)>Sr(1). Плотность

корреляционных связей колебалась от 0,37 до 0,71; ($0,05 < p < 0,0001$), чаще всего связи обнаруживались при регистрации ЭЭГ с закрытыми глазами (43), реже – при решении арифметической задачи (25). Наиболее реактивными частотными диапазонами ЭЭГ-активности к содержанию биоэлементов оказались дельта- и альфа- ритмы.

Для детей с нарушением не только психического, но и умственного развития оценка нейротропности биоэлементов обнатужила зависимость: $Pb(16) > Mn(12) > Ca(10) > Ni(8) > Sr(5) > Fe(2)$. Плотность корреляционных связей колебалась от 0,41 до 0,6; ($0,05 < p < 0,0001$). Бóльшее количество взаимосвязей установили в ходе выполнения пробы «глаза закрыты» – 44, при открывании глаз – 18 корреляций.

Анализ взаимосвязи параметров характеристик высших психических функций детей с содержанием биоэлементов в организме показал, что вне зависимости от уровня психического развития более чувствительными к состоянию элементного баланса были показатели произвольного внимания, но не кратковременной памяти или психологических характеристик личности. Интересно отметить, что если у практически здоровых детей бóльшее количество корреляций с показателями произвольного внимания обнаруживали дефицитные концентрации эссенциальных Ca и Fe, то у детей с задержкой психического развития таким элементами были Ni, содержание которого, в этих группах было избыточным, а так же Sr.

Таким образом, выполненное биомониторинговое, нейро- и психофизиологическое обследование детских когорт Крымского полуострова с разным уровнем развития психической сферы демонстрирует наличие нейротропного значения ряда выборочных биоэлементов для функционального состояния нервной системы. Последнее может быть связано не только с биогеохимическими особенностями полуострова и качеством окружающей среды проживания, но и с состоянием элементного баланса и ролью отдельных элементов в развитии нервной системы и высших психических функций детей и подростков.

Литература

1. Гичев Ю.П. Загрязнение окружающей среды и здоровье человека. Новосибирск: СО РАМН, 2002. 230 с.
2. Очерки возрастной токсикологии / под ред. И.М. Трахтенберга. К.: Авиценна, 2006. 316 с.
3. Кудрин А.В., Громова О.А. Микроэлементы в неврологии. М.: ГЭОТАР-Мед, 2006. 303 с.
4. Райцес В.С. Нейро-физиологические основы действия микроэлементов. М.: Медицина, 1981. 150 с.
5. Пат. Украина. МПК А61В5/00, Способ оценки влияния элементного дисбаланса на функциональные расстройства нервной системы / Евстафьева Е.В., Залата О.А., Евстафьева И.А.; заявитель и патентодатель Гос. Учрежд. «КГМУ имени С.И. Георгиевского». № 64810U; заявл. 15.03.11; опубл. 25.11.11. Бюл. 2011. №22. С.3-4.
6. Громова О.А. Научный обзор // Международный неврологический журнал. 2007. №12. С. 94-107.
7. Состояние психического здоровья детей, проживающих в условиях материнской депривации / А.М. Кожина [и др.] // Медицина сьогодні і завтра. 2009. №2. С.92-96.

А.О. Ковригин¹, О.В. Филатова², И.Ю. Воронина², И.П. Павлова²
ОСОБЕННОСТИ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ ПОДРОСТКОВ,
ПРОЖИВАЮЩИХ НА ТЕРРИТОРИИ С ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКОЙ

A.O. Kovrigin, O.V. Filatova, I.Y. Voronina, I.P. Pavlova
FEATURES OF PHYSIOLOGICAL GROWTH OF ADOLESCENTS IN
AREAS EXPOSED TO MAN-MADE LOADS

¹ Институт водных и экологических проблем СО РАН,

² Алтайский государственный университет

656038, Барнаул, ул. Молодежная, 1, (3852)243927, E-mail: anton-kovrigin@yandex.ru

Аннотация. В статье анализируются показатели физического развития организма подростков в экологически неблагоприятном Благовещенском и экологически благополучном Усть-Пристанском районах Алтайского края

Abstract. The paper analyses the rates of physical growth of adolescents in environmentally unfriendly Blagoveshchensky and environmentally friendly Ust-Pristansky regions of Altai Krai.

Эволюционное развитие общества происходит в тесной связи с развитием биосферы, формированием природных ландшафтов, различающихся геохимическими, геофизическими и другими условиями (Вернадский В.И., 1927; Ковальский В.В., 1982; Авцын А.П. и др., 1991). Вследствие чего сформировались различные адаптивные экологические типы человека, как форма биологической нормы реакции организма на влияние окружающей среды. (Шандала, 1989; Амосов П.К., 1989; Алексеева, 1977, Казначеев В.П., 1980, 1997; Агаджанян Н.А., 1992; Гичев Ю.П., 1996 и др.).

Наиболее выраженная зависимость организма от геохимических условий проявляется в виде эндемических заболеваний, вызванных недостатком, избытком или несбалансированностью микроэлементов в различных звеньях трофических цепей, и входящих необходимой составной частью в гормоны, витамины, ферменты и другие аксессуарные вещества, ответственные за регуляцию функций (Авцын А.П. и др., 1991; Агаджанян Н.А. и др., 2001; Скальный А.В., 2004 и др.). Природный дисбаланс химических элементов может также приводить к напряжению регуляторных систем, поддерживающих гомеостаз в данных условиях среды. Эти состояния для большинства субъектов носят компенсированный характер, однако обуславливают определенную физиологическую гетерогенность популяций. Имеются исследования о взаимосвязи микроэлементного состава среды с организмом человека (Павлов и др., 1989; Микроэлементы..., 1990) и физиологических аспектах влияния биогеохимических условий на функционирование организма (Саливон и др., 1989; Евстафьева Е. В., 1996; Баранов А.А. и др., 1998; Ревич Б.А. и др., 2004 и др.; Кучма В.Р. и др., 2006 и др.).

Особенности биогеохимического влияния на гомеостаз взрослых указывают на необходимость более детального исследования этого влияния на растущий и развивающийся организм детей и подростков, проживающих на территориях, подверженных неблагоприятному влиянию экологических факторов окружающей среды [1,2,3,4].

Ухудшение состояния здоровья современных детей и подростков обусловлено незрелостью органов и функциональных систем, их дисфункциями и нарушениями механизмов регуляции, ухудшением приспособления к неблагоприятным факторам окружающей среды. П. К. Анохин отмечает, что при благоприятных условиях окружающей среды, включаются мобильные и экономичные механизмы компенсации, а при неблагоприятных условиях - инертные и неэкономичные [5.6.7.8.9].

Физическое развитие детей – один из главных критериев состояния здоровья детской популяции, отражающий влияние эндогенных и экзогенных факторов окружающей среды

[10,11,12,13,]. Для физического развития растущего организма характерны четко выраженная онтогенетическая динамика, пластичность, лабильность и чувствительность [14,15]. Под влиянием неблагоприятных экологических факторов наблюдается широкий комплекс изменений организма: астенизация, грациализация, нарушения пропорциональности телосложения, андроморфия у женщин, гинекоморфия у мужчин и ряд функциональных расстройств [16] и формируются дисэволютивный и патологический типы конституции человека [17,18].

Ранее на территории Алтайского края О.А. Шубиной проведены исследования морфофункционального статуса сельских подростков Алтайского края, постоянно проживающих на территории с повышенным уровнем природного радиоактивного фона, возникающего за счет высокого геохимического фона радона в почве. Установлены особенности возрастной динамики длины и широтных размеров тела подростков. Имеются некоторые особенности темпа полового созревания и частоты встречаемости различных соматотипов у девочек, проживающих в районе с повышенным природным радиоактивным фоном. Различия морфологических показателей у подростков, проживающих в районе с повышенным уровнем радона в грунтах, проявляются в наличии более низких показателей широтных размеров тела (больше у девочек) и смещении максимального прироста широтных размеров и длины тела на более поздний возраст. У девочек из района распространения радоновых аномалий отмечается замедленное формирование вторичных половых признаков, особенно становление менструальной функции. Кроме того, здесь среди девочек-подростков преобладает астенический и астено-торакальный тип телосложения [19]. В исследованиях Е.В. Злобиной отмечается, что у девочек, проживающих в районах экологического неблагополучия в структуре экстрагенитальной патологии преобладают заболевания желудочно-кишечного тракта, мочевыводящих путей и сердечно-сосудистой системы. Особое место занимает диффузная гиперплазия щитовидной железы I и II степени. Для них характерен более ранний, выраженный и пролонгированный «пубертатный скачок» по длине тела, совпадающий с периодом максимального прироста тела, что приводит к астенизации девочек. Идет более интенсивное появление и развитие вторичных половых признаков при замедленном формировании костного таза по женскому типу [20].

Для совместного исследования научными сотрудниками медико-экологической группы лаборатории биогеохимии ИВЭП СО РАН и кафедры физиологии человека АГУ был выбран экологически неблагополучный Благовещенский район и экологически благополучный Усть-Пристанский район края.

В формирование ареала загрязняющих веществ на территории Благовещенского района значительный вклад вносит промышленность р.п. Благовещенка и р.п. Степное Озеро (ОАО «Кучуксульфат»). Территория района относится к зоне с повышенным потенциалом загрязнения атмосферы (ПЗА 2,7-3,0). Наибольшие значения массовой концентрации приземного аэрозоля были зафиксированы в районе Селитряного озера (8-10 мг/м³), что более чем в 16 раз превышает ПДК (0,5 мг/м³). На окраине п.г.т. Благовещенка массовая концентрация составила 0,6 мг/м³. Метеорологические условия при измерениях соответствовали: температура - 230С; скорость ветра - 8-12, порывы до 15 м/с; направление Ю-З; влажность – 63%. Это способствовало интенсивному выносу с поверхности Селитряного озера мелкодисперсного вещества. Как показал анализ аэрозольных фильтров, отличительной особенностью аэрозольных частиц в Благовещенском районе является их кристаллическая структура, сходная по свойствам с частицами морского аэрозоля, но со значительно большими концентрациями. Обращает на себя аномально высокая концентрация хлора во всех пробах атмосферного аэрозоля п. Степное Озеро, что может быть связано с засоленностью почв и значительным содержанием хлоридов калия и натрия в озерной воде и прибрежных кристаллических отложениях. Наивысшие концентрации хлора и серы, зафиксированы в фоновом пункте (при направлении ветра со стороны

вспаханного парового поля) и у впадины Селитряного озера. Преимущественным источником генерации аэрозольных частиц в приземном слое атмосферы степных районов служит подъем пыли с поверхности почвы. Максимальная массовая концентрация аэрозольного вещества может достигать до нескольких миллиграммов твердого вещества на 1 м^3 воздуха. По уровню концентрации элементов в педосфере района особенно выделяется хром, поскольку в большинстве почвенных проб его концентрация существенно выше ПДК [21,22,23,24,25].

Нами проведено поперечное исследование 660 девочек в возрасте от 7 до 17 лет осенью 2014 года во время медицинского осмотра. Девочки являлись европеоидами и проживали в Алтайском крае. От всех участников исследования либо их представителей было получено информированное согласие на участие в исследовании. 330 девочек были жительницами Благовещенского района. Группу сравнения составили 330 девочек – жительниц Усть-Пристаньского района Алтайского края (по 30 человек каждого возраста). При антропометрических исследованиях руководствовались правилами, изложенными в [26]. Для решения поставленных задач измеряли длину тела (ДТ), см; массу тела (МТ), кг; обхват грудной клетки (верхний) (ОГв) см; обхват бедер (ОБ), см; ширину плеч (ШП) см; и ширину таза, (ШТ) см; длину ноги (ДН) см. Использовали стандартный антропометрический инструментарий: ростомер, медицинские весы, большой толстотный циркуль, пластиковую мерную ленту. Для характеристики пропорций тела рассчитывался трохантерный индекс (ТИ) по формуле: $ТИ = ДТ / ДН$, который характеризует тип возрастной эволюции человека (менее 1,85 – патологический тип, от 1,86 до 1,91 – дисэволютивный тип, от 1,92 до 1,94 – гипозэволютивный тип, от 1,95 до 2,0 – нормозэволютивный тип, от 2,01 до 2,03 – гиперэволютивный тип, от 2,04 до 2,08 – дисэволютивный тип, более 2,09 – патологический тип [3]).

Все результаты антропометрического обследования обработаны вариационно-статистическими методами. Рассчитывали общепринятые показатели описательной статистики и статистики вывода: среднее арифметическое (М), среднеквадратическое отклонение (SD), стандартная ошибка (m), 95 % доверительный интервал (95 % CI). Выборки данных проверяли на нормальность распределения, для чего был использован критерий Колмогорова-Смирнова при уровне значимости $p < 0,05$. Для определения статистической значимости различий характеристик исследуемых независимых выборок с нормальным распределением использовались параметрический критерий t-критерий Стьюдента для независимых выборок. Различия значений исследуемых параметров считали статистически значимыми при 95 % пороге вероятности ($p < 0,05$), на уровне выраженной тенденции при 90 % пороге вероятности ($p < 0,1$), на уровне тенденции при 80 % пороге вероятности ($p < 0,2$). Для определения статистической значимости различий между долями использовался критерий хи-квадрат (χ^2) Пирсона. Статистическая обработка материала осуществлялась с использованием программных продуктов SPSS 20.0 фирмы IBM for Windows.

В качестве критерия оценки конституции, специфичности и чувствительности к внешним воздействиям в онтогенезе использован трохантерный индекс (ТИ) [26,27]. При оптимальных значениях факторов окружающей среды трохантерный индекс принимает среднее значение или несущественно отклоняется от него. Под действием неблагоприятных факторов среды трохантерный индекс значительно отклоняется от средних значений. С помощью трохантерного индекса был определен конституциональный тип возрастной эволюции у девушек 17 летнего возраста. Величина $ТИ \leq 1,85$ соответствует отклонению $-3SD$, что характеризует показатель как «очень низкий». При сопоставлении оценки антропометрических данных параметрическим и непараметрическим (центильным) методами отклонение $-3SD$ соответствует зоне ниже 3-го центиля. Следовательно, лиц со значениями $ТИ \leq 1,85$ должно быть не более 3% в изученной выборке. Нами показано, что в экологически неблагоприятной территории Благовещенском районе 45% девушек 17-

летнего возраста имеют величину ТИ $\leq 1,85$. В целом 97% жительниц Благовещенского района имеют патологический (ТИ $\leq 1,85$) и дисэволютивный (ТИ = $1,86 \div 1,91$) типы возрастной эволюции. Среди них не встречаются испытуемые со значениями ТИ $\geq 1,95$ (нормоэволютивный и гиперэволютивный типы возрастной эволюции). Среди жительниц Усть-Пристанского района 80% имеют нормальные значения ТИ либо незначительно отклоняющиеся от нормальных (гипоэволютивный, нормоэволютивный и гиперэволютивный типы). Среди них не встречаются лица с патологическими типами возрастной эволюции со значениями ТИ $\leq 1,85$ и $\geq 2,09$.

Поскольку величина ТИ зависит от показателей ДТ и ДН нами были изучены темпы приростов ДТ и ДН. Пубертатный скачок роста начинался между десятью и одиннадцатью годами у девочек Усть-Пристанского района. Максимальные приросты длины тела у жительниц Усть-Пристанского района отмечены в 11 лет (8,1 см) и в 12 лет (7,5 см). У девочек, проживающих в Благовещенском районе, пубертатный скачок роста наступает позже на год, протекает более длительно. В результате к возрасту 17 лет показатели ДТ и ДН почти на 6 см выше у девушек Благовещенского района. Сравнение наших данных, касающихся пубертатного скачка роста, с результатами других авторов показали, что время пубертатного скачка у жительниц Благовещенского района соответствует возрасту начала пубертатного скачка девочек Кузбасса [29], который начинается с 11 лет. Время пубертатного скачка у жительниц Усть-Пристанского района соответствует таковому для жительниц г. Барнаула [30], г. Сургута [31], и г. Архангельска [32]. Рост тотальных размеров тела, определяемый, прежде всего ростом скелета, подчиняется закону чередований, согласно которому, когда одна часть тела находится в периоде усиленного роста, другая переживает фазу относительного покоя. В. В. Бунак (1941) выявил основную закономерность динамики межсегментарных отношений: на всем протяжении фетального, младенческого, детского и I стадии пубертатного периода длина конечностей увеличивается быстрее длины осевого скелета. Скачок роста длины тела происходит, главным образом, за счет роста длины туловища, а не конечностей, что и подтвердилось в нашей работе: рост ДН вносит вклад около 50% в пубертатный скачок роста у девочек независимо от места жительства. Изучение параметров физического развития девочек показало, что у девочек – жительниц Благовещенского района наблюдаются более длительный период предпубертатного роста. Т. о. более длинные относительно туловища нижние конечности и соответственно низкие значения ТИ. Сравнение наших показателей ДТ с данными комплексного обследования 2 092 695 человек – жителей России в 2010-2012 году [33] для девушек аналогичного возраста, показало, что средние значения длины тела девушек Благовещенского района находятся в интервале ≥ 90 -го центиля (172,1 см). Их рост может быть охарактеризован как высокий. Средние значения длины тела девушек Усть-Пристанского района находятся в интервале от 25-го до 75-го центиля. Их рост может быть охарактеризован как средний. У жительниц Благовещенского района выше доля девушек с физическим развитием по показателю длины тела высоким и очень высоким, хотя выявленные различия не являются статистически значимыми. По мнению Е.А. Богдановой и Л.И. Афоной (1990), высокорослость может быть следствием снижения продукции эстрогенов, так как при умеренной и невысокой концентрации половых гормонов в крови задерживается закрытие зон роста костей. Уменьшение трохантерного индекса также свидетельствует о замедленном половом развитии, поскольку зоны роста не закрываются вовремя при дефиците тиреоидных гормонов и гипогонадизме. При дефиците гормонов щитовидной железы процесс полового развития может замедляться. Алтайский край относится к числу йододефицитных регионов [34]. В условиях йододефицита недостаток тиреоидных гормонов непостоянен, способен оказать влияние на физическое развитие, в первую очередь в подростковом периоде. В экологически неблагоприятных территориях увеличена распространенность тиреоидной патологии.

В результате проведенного исследования были получены низкие значения трохантерного индекса, высокорослость, что свидетельствует о замедленных темпах

полового развития у девочек, проживающих на территории Благовещенского района, в отличие от показателей развития девочек из Усть-Пристанского района Алтайского края. Полученные результаты показывают вклад влияния неблагоприятных экологических условий проживания девочек на их физиологическое развитие.

Литература

1. Цветова И. П. Особенности физического и полового развития детей старшего школьного возраста зоны экологического неблагополучия по содержанию тяжелых металлов в среде обитания: автореф. дис. канд. мед. наук. – Уфа, 2008. – 174 с.
2. Евстафьева Е. В. Физиологическое и биогеохимическое обоснование проблемы адаптации человека в различных условиях среды обитания: автореф дис. д-ра мед. наук. - М., 1996 – 33 с.
3. Кучма В.Р. Оценка физического развития детей и подростков в гигиенической диагностике системы «Здоровье населения — среда обитания». М.: Изд-во НЦЗД РАМН. 2003. 316 с.
4. Баранов А.А., Кучма В.Р., Сухарева Л.М. Медицинские и социальные аспекты адаптации современных подростков к условиям воспитания, обучения и трудовой деятельности: руководство для врачей. М.: ГЭОТАР-Медиа. 2007. 352 с.
5. Михайлова Е.В. Гигиеническая оценка влияния антропогенных факторов окружающей среды на здоровье детей и подростков промышленного города: автореф. дис. канд. мед. наук. - Казань, 2005. - 20 с.
6. Аносова Ю. А. Здоровье и развитие девочек - подростков, проживающих в условиях повышенной антропогенной нагрузки: автореф. дис. канд. мед. наук. - Пермь, 1999. – 18 с.
7. Гильденскиольд, Р.С., Новиков Ю.В., Хамидулин Р.С. Тяжелые металлы в окружающей среде и их влияние на организм // Гигиена и санитария. 1992. - № 5-6. - С. 6-9.
8. Длин, В.В., Османов И.М. Роль тяжелых металлов в формировании заболеваний у детей // Рос. мед. журн. 1997. - № 6. - С. 48-50.
9. Мудрый, И.В. Тяжелые металлы в системе почва - растение - человек // Гигиена и санитария. - 1997. -№1.-С14-16.
10. Айзман Р.И. Возрастная физиология и психофизиология: учебное пособие.- М.: ИНФРА-М, 2014.- 351 с.
11. Богомолова, Е.С. Гигиеническое обоснование мониторинга роста и развития школьников в системе «здоровье – среда обитания»: дис. ... д-ра. мед. наук. – Н. Новгород, 2010. – 290 с.
12. Киселева А.С. Гигиеническое обоснование оценки физического развития городских школьников в системе популяционного мониторинга: автореф. дис. канд. мед. наук. Нижний Новгород, 2014 -155 с.
13. Баранов А.А. Физиология роста и развития детей и подростков: теоретические и клинические вопросы. – М.: Медицина, 2000. – 584 с.
14. Ямпольская Ю.А. Физическое развитие школьников – жителей крупного мегаполиса в последние десятилетия: состояние, тенденции, прогноз, методика скрининг-оценки: автореф. дисс. докт. биол. наук – М., 2000. –76 с.
15. Баранов А.А., Кучма В.Р., Скоблина Н.А. Физическое развитие детей и подростков на рубеже тысячелетий. – М.: Изд-во ДРАМН, 2008. – 216 с.
16. Аносова Ю. А. Здоровье и развитие девочек - подростков, проживающих в условиях повышенной антропогенной нагрузки: автореф. дис. канд. мед. наук. Пермь, 1999. - 18 с.
17. Шилова О. Ю. Современные тенденции физического развития в юношеском периоде онтогенеза // Экология человека. 2011. № 4. С. 29–36.
18. Щанкин А.А., Кошелева О.А. Связь трохантерного индекса с антропометрическими показателями женщин 22 и 30 лет // Фундаментальные исследования.— 2010.— No11

19. Шубина О.А. Оценка влияния повышенного геохимического фона радона на морфофункциональный статус подростков в период полового созревания // Валеология, 2006, №4 С 45-51
20. Злобина Е. В. Особенности физического и полового развития девочек-подростков в экологически неблагоприятных районах Алтайского края.: автореферат дис. канд мед. наук. Омск, 1994. - 23 с.
21. Каплинский А.Е., Суторихин И.А. Пространственно временная динамика микрофизических параметров приземного аэрозоля Алтая // Сибирский экологический журнал. 1997. Т.IV. №2. С.135-148
22. Суторихин И.А., Каплинский А.Е., Микушин В.В. Изменение микрофизических параметров аэрозоля при ветровом переносе над поверхностью. Соленого озера. IV заседание рабочей группы проекта «Аэрозоли Сибири». Томск. ИОА СО РАН. 1998. С.21
23. Суторихин И.А., Каплинский А.Е., Микушин В.В. Влияние эпизодически пересыхающего озера сульфатного типа на объемную и массовую концентрации частиц приземного аэрозоля. IV заседание рабочей группы проекта «Аэрозоли Сибири». Томск. ИОА СО РАН. 1998. С.22
24. Эколого-экономическая оценка современного состояния окружающей среды и разработка принципов устойчивого социально-экономического развития Благовещенского района Алтайского края РФ в условиях экологического неблагополучия. Заключительный отчет НИР ИВЭП СО РАН по проекту №11/2000. // Ю.И. Винокуров, А.В. Пузанов, Ю.М. Цимбaley, В.В. Кириллов, Б.А. Красноярова, И.А. Суторихин, И.А. Хлебович и др. – Барнаул, 2001, 265 с.
25. Орлова И.В. Ландшафтное планирование для целей сельскохозяйственного природопользования (на примере Благовещенского района Алтайского края): дис. канд. геогр. наук. – Барнаул, 2002. – 191 с.
26. Юрьев В.В., Симаходский А.С., Воронович Н.Н. Рост и развитие ребенка. СПб; ВЛАДОС. 2007. 260 с.
27. Каверин А. В., Щанкин А. А., Щанкина Г. И. Современные тенденции изменения конституции и структуры тела девушек под воздействием региональных экологических факторов // Проблемы региональной экологии. 2013. № 2. С.115-119.
28. Щанкин А. А., Каверин А. В. Влияние региональных экологических факторов на эволютивный соматотип и функциональные показатели системы кровообращения у девушек при физической нагрузке // Проблемы региональной экологии. 2013. № 1. С. 72-79.
29. Чернякина О.Ф., Горин В.С. Современное пубертатное развитие девочек в зобно-эндомичном регионе Кузбасса // Сибирский медицинский журнал, 2009 г. № 5. С. 117-121.
30. Павлова И. П., Филатова О. В. Исследование антропометрических показателей лиц женского пола жительниц города Барнаула в зависимости от возраста // Известия АлтГУ. 2011. № 3/2 (71), С. 34-39.
31. Литовченко О.Г., Винокурова И.В. Особенности полового созревания уроженцев Среднего Приобья // Вестник Оренбургского государственного университета. 2008. №10(92). С. 236-239.
32. Лебедева Т. Б., Баранов А. Н. Тенденции физического и полового развития девочек и девушек на Северо-Западе России // Экология человека. — 2007. № 9. С. 24–28
33. Руднев С.Г., Соболева Н.П., Стерликов С.А. и др. Биоимпедансное исследование состава тела населения России. М.: РИО ЦНИИОИЗ. 2014. С. 87.
34. Салдан И.П., Коршунова О.Н. Проблемы питьевого водоснабжения населения Алтайского края // Питьевые воды Сибири 2010: материалы V научно-практической конференции / Под ред. Ю.И. Винокурова, И.П. Салдана. Барнаул: Пять плюс. 2010. С. 57–64.

УДК: 504.064.36+016:57

С.Ф. Тютиков

ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ВОЛОСЯНОГО ПОКРОВА ЖИВОТНЫХ В ДИАГНОСТИКЕ ХРОНИЧЕСКИХ МИКРОЭЛЕМЕНТОЗОВ

S.F. Tyutikov

CHEMICAL ELEMENT COMPOSITION OF HAIR ANIMALS IN THE DIAGNOSIS OF CHRONIC MICROELEMENTOSES

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

E-mail: tyutikov_sergey@yandex.ru

Аннотация. Предложен способ диагностики хронических микроэлементозов сельскохозяйственных животных. Метод включает отбор проб волос из кисти хвоста животных, очистку от загрязнений, подготовку и инструментальное определение концентраций тяжелых металлов и жизненно важных микроэлементов. Заключение о состоянии патологического процесса основывается на сопоставлении полученных данных с оригинальным рангом нормальных концентраций химических элементов в пробах волос.

Abstract. The method for the diagnosis of chronic microelementoses of farm animals is proposed. The method involves selection of the hair samples from the tail bunch, decontamination, sample preparation and instrumental estimation of concentrations of heavy metals and essential trace elements. Conclusion on the presence of a pathological condition is based on the comparison of the data obtained with original normal concentrations of chemical elements in hair samples.

Введение

Патологии животных, обусловленные избытком, измененным изотопным составом, а также дисбалансом макро- и микроэлементов до настоящего времени играют значительную роль в ухудшении здоровья и снижении продуктивности сельскохозяйственных животных. Хронические микроэлементозы представляют собой комплекс субклинических и клинических признаков, обусловленных недостатком, избытком или дисбалансом микроэлементов в организме животных, связанных с несбалансированным кормлением животных и гетерогенностью среды обитания [1, 2].

Химический элементный состав волосяного покрова (ХСВ) и его использование в биогеохимической индикации. В настоящее время существуют попытки использовать химический состав волос (ХСВ) для решения экологических проблем и оценивать статус некоторых элементов (As, Cd, Hg, Pb, Se, F) у человека [3-7]. Однако для разработки метода диагностики микроэлементозов животных необходимо знать варьирование ХСВ в зависимости от вида животного, возраста, условий обитания и содержания, а также физиологического состояния организма.

Таблица 1

Индикаторная эффективность различных тканей для оценки статуса микроэлементов согласно [8].

Орган, ткань	Zn	Mn	Cu	I	Se	Mo	Cd	Ni	Li	As
Печень	-	+++	+++	+++	+++	+++	++	+	+	+++
Почки	-	+	-	+++	+	++	+++	++	-	+++
Мозг	-	-	+++	-	-	+	-	+	-	+
Ребро	+++	-	-	-	-	+	-	+++	+	-
Сыворотка	(+)	-	+	+++	+++	+++	-	(+)	+++	+
Волосы	+	+	+	+++	++	+++	+	++	++	++

+, ++ и +++ - возрастающий уровень эффективности.

Целесообразность использования волос в качестве индикаторной ткани очевидна. Во-первых, проба может быть получена, не травмирующим животных методом; во-вторых, для хранения материала не требуется специальных оборудования и условий, а срок хранения практически не ограничен; в-третьих, по ряду микроэлементов волосы являются естественным аккумулятором, накапливающим значительно более высокие концентрации, по сравнению с кровью, мочой и внутренними органами табл. 1.

Попытки разработать способ диагностики микроэlementозов предпринимались исследователями неоднократно. Так, одним из них является проведение диспансеризации. Разработана специальная схема диспансеризации крупного рогатого скота (КРС), куда включено определение подвижных форм элементов в почвах, водоисточниках, кормах, рационах, и организме животных, клиническое обследование животных, а также основные гематологические исследования. Метод дает возможность диагностировать микроэlementозы у КРС, оценивать степень клинического проявления их, контролировать эффективность проводимых в хозяйстве мер профилактики. Однако предложенный способ является трудоемким и, включая последующую обработку полученных многочисленных данных, длительным и затратным [9].

Известен современный способ системной диагностики и коррекции обменных процессов в организме животных, основанный на индивидуальном подходе к кормлению, повышению продуктивности и поддержания здоровья животных. В соответствии с ним проводят исследования белкового, углеводного, жирового обмена, макро- и микроэlementного состава крови и химического исследования мочи (белок, глюкоза, кетоновые тела, рН, кальций, магний, фосфор, медь, цинк, кобальт, свинец, кадмий, никель). На основании полученных результатов разрабатывается комплекс лечебно-профилактических мероприятий и конкретно вводимый в рацион состав макро- и микроэlementов, витаминов. Однако диагностировать микроэlementозы с помощью традиционных клинических методов анализа крови, мочи, без проведения сложной биопсии внутренних органов, крайне сложно, длительно и дорого [10].

Задачей предлагаемого нами способа является упрощение получения достоверных данных в прижизненной диагностике хронических микроэlementозов различной этиологии [11]. Предлагаемый нами метод включает: сбор информации о животном и особенностях его содержания; осмотр животного; отбор волосяного покрова; очистка волос от загрязнений; высушивание очищенных волос; измельчение волос, их минерализация; инструментальный анализ волос; сравнение полученных данных с интервалом концентраций химических элементов, ранжированных по степени экологического статуса (дефицит, норма, избыток); заключение о статусе микроэlementов.

Отбор волосяного покрова проводится с кисти хвоста (около 5 г) по всей длине. Пробу помещают вместе с этикеткой в бумажный или полиэтиленовый пакет и доставляют в лабораторию. Очистка волос от загрязнений является одной из ответственных стадий метода. Следует заметить, что в настоящее время не существует унифицированных способов очистки волос от загрязнений. Эта стадия зависит от решаемой задачи и вида исследуемых волос. Нами рекомендуется последовательная 3-кратная промывка бидистиллированной водой при температуре 50-60°C в течение 30 минут (каждая промывка) при постоянном встряхивании в шюттель-аппарате.

Количественное определение микроэlementов в волосах возможно различными методами: от ICP-MS до электрохимических методов [12-14]. Мы рекомендуем использовать атомно-абсорбционный метод [15] (пламенный и беспламенный варианты). При определении йода и фтора целесообразно использование ионоселективной потенциометрии [16], а при измерении концентраций селена – спектрофлуориметрический метод [17].

Нами установлено, что диапазон нормального содержания элементов в волосах кисти хвоста взрослых особей КРС не зависит от их возраста и физиологического состояния

(исключая патологию) является биогеохимически зависимым. При сопоставлении ХСВ с клиническими и субклиническими формами проявления хронических микроэлементозов на территории РФ установлено умеренное индикационное значение микроэлементов Sr, Cu, Mo, Pb и Se в волосяном покрове КРС в части диагностики гипо- и гипермикроэлементозов. Оценка эффективности разработанного метода с учетом различной информации приведена в табл. 2.

Таким образом, предлагаемый метод диагностики позволяет прижизненно устанавливать наличие у животных гипо- и гипермикроэлементозов различной этиологии без проведения сложной биопсии внутренних органов и связанной с этим потерей продуктивности [18, 19].

Таблица 2

Эффективность ХСВ-мониторинга микроэлементозов КРС

Химический Элемент	Дефицит	Избыток
Zn	Средняя	Оценка не проводилась
Cu	Средняя	Высокая
Mn	Средняя	Средняя
Sr	Оценка не проводилась	Высокая
Co	Средняя	Высокая
Mo	Средняя	Высокая
Se	Высокая	Высокая

Способ исключает проведение специфических дорогостоящих лабораторных исследований, повышает качество диагностики, позволяет выявить ранние и скрытые формы нарушений и проводить своевременные коррекционные мероприятия. Он сравнительно прост и позволяет практически одновременно обследовать значительное количество животных. Его вполне возможно рекомендовать для целей широкомасштабного обследования крупных регионов с последующим картированием заболеваемости скота.

Литература

1. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных/ Отв. ред. акад. Россельхозакадемии В.Т. Самохин. – М.: Наука. 2008. -315 с.
2. Anke M. Essential and toxic effects of macro, trace, and ultratrace elements in the nutrition of animals// Elements and their Compounds in the Environment. Vol. 1. Eds. By E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2004. P. 305-341.
3. Anke M. Das Widerspiegelungsvermügen des Mengen- und Ultrapurenelementstatus rurch das Kopfhaar in Abhdngigkeit von Geschlecht und Alter (Kinder, Erwachsene) der Probanden. Jena: Friedrisch-Schiller-Universitdt, 2007. 118 s.
4. Dickman M.D., Leung K.M.C., Koo L.C.L. Mercury in human hair and fish: is there a Hong Kong male subfertility connection?// Marine Pollution Bulletin, 1999. Vol.39. No. 1-12. P. 352-356.
5. Наж Е., Czarnowski W., Gos T., Krechniak J. Lead and Fluoride Content in Human Bones and Hair// EUROTOX'95. Book of Abstracts/ Toxicology Letters Supplement 1/78, 1995.P. 38.
6. Peach D.F., Lane D.W. A preliminary study of geographic influence on arsenic concentartions in human hair// Environmental Geochemistry and Health, 1998. Vol. 20. P. 231-237.
7. Williams T.M., Apostol A.N., Miranda C.R. Assessment by hair analysis of mercury exposure among mining impacted communities of Mindanao and Palawan, The Philippines// Environmental Geochemistry and Health, 2000. Vol. 22. P. 19-31.
8. Anke M., Rish M. Haaranalyse und Spurenelements Status. Jena: Fischer, 1979. 267 p.

9. Сичкарь В.С. Диспансеризация и профилактика микроэлементозов коров в специализированных хозяйствах/ Автореф. докт. дисс. – Киев, 1985 г. 43 с.
10. Шепелева Т.А., Петухова Г.И. Современный метод диагностики и лечения заболеваний у животных с нарушением обмена веществ/ Ж. «Ветеринарная клиника», 2008, № 9. С. 34-41.
11. Патент РФ на изобретение № 2477483 (RU 2 477 483 C1) «Способ диагностики хронических микроэлементозов сельскохозяйственных копытных животных»// Авторы: Тютиков С.Ф., Ермаков В.В./ Дата публикации: 10.03.2013.
12. Bass D.A., Hickok D., Qiug D., Urek K. Trace element analysis in hair: factors determining accuracy, precision, and reliability// *Alternative Medicine Review*, 2001. Vol. 6. No. 5. P. 472-481.
13. Tagliaro F., Smith F.P., De Battisti Z., Manetto G., Marigo M. Hair analysis, a novel tool in forensic and biomedical sciences: new chromatographic and electrophoretic/electrokinetic analytical strategies// *Journal of Chromatography B*, 1997. Vol. 689. P. 261-271.
14. Wasiak W., Ciszewska W., Ciszewski A. Hair analysis. Part 1: Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of lead, cadmium, zinc and copper in human hair samples of persons in permanent contact with a polluted workplace environment// *AnalyticaChimicaActa*, 1996. Vol. 343.P. 201-207.
15. ГОСТ 30178-96. «Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов». – М: ИПК Издательство стандартов, 1997. 13 с.
16. Grabekils A.R., Pushkareva M.A., Skalny A.V., Lobanova Y.N., Kusnetsov V.V. Study of hair iodine content in connection with sex, age and residence location// Anke M. et al. (Hrsg.). *Mengen- und Spurenelemente*, 21. Arbeitstagung 2002. Leipzig: Verlag Harald Schubert, 2002. P. 983-987.
17. Ермаков В. В. Флуориметрическое определение селена в продуктах животноводства, органах (тканях) животных и объектах окружающей среды// Методические указания по определению пестицидов в биологических объектах. М.: ВАСХНИЛ, 1987. С. 8-18.
18. Ермаков V.V. Biogeochemical regioning problems and the biogeochemical selenium provinces in the former USSR// *Biol. Trace Element Res.*, 1992. Vol. 33.№ 3. P. 171-185.
19. Tjutikov S.F. Geochemical role of animals and problems of biogeochemical indication// Presentations of Russian-Japan workshop “Problems of geochemical ecology, diagnostic of microelementoses and their correction”. 10-th October, 2005. Moscow “Nauka”. - 122-127 pp.
20. Новикова Н.Н., Тютиков С.Ф. Методика оценки микроэлементного статуса региона с использованием диких копытных животных// Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук, 2000. № 4. С. 66-67.
21. Патент РФ на изобретение № 2280869 (RU 2 280 869 C1 G01N33/50, 33/12) «Способ оценки микроэлементного статуса региона»// Авторы: Тютиков С.Ф., Ермаков В.В., Проскурякова Л.В.

V. Nanev¹, M. Gabrashanska¹, I. Vladov¹, V. Ermakov²
**INTERACTION BETWEEN BLOOD TRACE ELEMENTS AND
HAEMONCHOSIS IN OVIS ARIES**

¹Institute of Experimental Morphology, Pathology and Anthropology with Museum, Bulgarian Academy of Sciences

²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences
E- mail: m.gabrashanska@gmail.com

Abstract. Copper, zinc, iron, manganese and selenium are essential trace elements playing roles in various metabolic processes. The aim of the present study was to assess the concentration of Cu, Zn, Fe, Mn and Se in the whole blood of *Ovis aries* experimentally infected with *Haemonchus contortus* (Nematoda). Lower blood levels of Cu, Zn, Fe, Co and Se in the infected lambs proved that infection with *H. contortus* can impose a marked effect on the health status of lambs. Deficiency of Co, Cu and Fe is a reason to cause severe anemia in infected animals. The analyzed elements are classified as very important trace elements for livestock and the results could be used to balance and improve the animal diet and thus meliorate the growth and reproduction rate of infected with gastrointestinal parasites lambs.

Key words: Cu, Co, Zn, Fe, Mn, Se, *Haemonchus contortus*, lambs.

Introduction

Copper, zinc, iron, manganese and selenium are essential trace elements playing roles in various metabolic processes. Their low intake or reduced absorption and/ or utilization or requirements might produce biological alterations and reproductive effects. Nevertheless, when present in excess, these essential elements might become toxic.

The biogenic element levels are changed due to various infections. Trace elements play an important role against gastrointestinal parasitism. Gastrointestinal parasites are of great importance in sheep and goats [5]. The blood sucking parasite *Haemonchus contortus* causes huge economic losses due to lowered meat and wool production. It is found predominantly in the abomasum of young ruminants.

The aim of the present study was to assess the concentration of Cu, Zn, Fe, Mn and Se in the whole blood of *Ovis aries* experimentally infected with *Haemonchus contortus* (Nematoda).

Material and methods

The experiment was carried out on 18 male lambs of the Black head Plevan breed. The lambs were divided into two groups – lambs infected experimentally with *Haemonchus contortus* and controls (uninfected). The first group was infected two times with 1 800 *H. contortus* larvae per a lamb. Blood samples were collected from the jugular vein in vacutainers 58 days after infection. Atomic absorption spectrophotometry was used to measure trace elements in lamb blood samples. The statistical analyses were carried out on the Prism 4.0 Programme.

Results and discussion

The results obtained in this investigation are summarized in Table 1.

Copper. Copper blood concentration was significantly affected by a parasite infection with *H. contortus*. It was reduced by 20 %. This finding agrees with those of [3]. They reported that blood Cu and Hgb level were decreased in the infected animals compared to the uninfected. The affected Cu metabolism is due to the interference between Cu absorption and the increased pH of the gastric environment. Reduced hydrolysis in the abomasum when pH is elevated by the nematode infection may contribute to reduced Cu availability and absorption [1].

Iron. Iron concentration in whole blood was lowed in the infected lambs compared with the controls by 19 %. A blood sucking parasite *H. contortus* causes significant blood loss resulting in decrease in erythrocytes, hemoglobin and PCV. Well expressed anemia develops in the infected animals [8].

Cobalt. In the present study a parasite – cobalt interaction was observed in high degree. Cobalt adequacy can also be examined by determination of vitamin B₁₂ concentrations in plasma

or serum, which are believed to reflect dietary cobalt intake and maintenance of vitamin B₁₂ reserve [6]. It was established a reduced level of vitamin B₁₂ in the lambs infected with gastrointestinal nematodes compared with healthy ones. Deficiency of Co, Cu and above all, Fe is a cause of anemia in infected animals [7].

Zinc. Blood zinc concentration was slightly affected by the parasite infection by 17 %. Reduced Zn concentration is a good agreement with that of [8]. The lowered Zn level could be due to immune response of host [5].

Selenium. In the present study blood Se concentrations were significantly affected by the parasite infection. It was reduced by 28 % in the infected animals compared to controls. Se is an integral part of glutathione peroxidase. It is in a good agreement with the reduced activity of GPx in the lambs infected with *H. contortus* [4].

Manganese. There were no deviations in Mn levels in the infected animals compared with controls - 4.00 vs. 4.6. There are few data about Mn concentration during parasitoses [2].

Subclinical deficiency of Cu, Zn, Fe, Co and Se in the infected lambs proved that infection with *H. contortus* can impose a marked effect on the health status of lambs.

Suggested reasons for deviations in trace element concentrations in whole blood in the infected lambs with *H. contortus* have included reduced food intake, impaired digestion, absorption, and parasitic induced immune responses and associated metabolic activities as well as inflammatory responses [9].

Analyzed by us elements are classified as very important trace elements for livestock and the results could be used to balance and improve the animal diet and thus meliorate the growth and reproduction rate of infected lambs. Trace element nutrition and gastrointestinal parasitism are very closely linked. Problems with internal parasites need to be investigated from nutritional viewpoint. It is necessary to identify the host deficiencies and to accurately calculate the supplementation requirements. Targeted mineral supplementation could be a means to reduce the requirement for chemotherapeutic control of gastrointestinal nematode infection of small ruminant. It is due to their possibility to increase resistance to infection and as a result, trace element supplementation has the potential to reduce the requirement for anthelmintic treatment.

Table 1

Concentration of trace elements in lamb blood (mg/kg d.w.)

Element (mg/kg)	Control lambs	Infected lambs
Fe	40,1± 2,16	32,44± 5,2
Zn	8,8± 1,92	7,33± 0,98
Co	0,07	0,04
Se	0,46± 0,02	0,33± 0,09
Mn	4,11± 0,5	4,60± 0,31

References

1. Adogwa A, Mutani A, Ramnanan A, Ezeokoli C. 2005. The effect of gastrointestinal parasitism on blood copper and hemoglobin. *Can. Vet. J.* v. 46, 11, 1017-1021.
2. Gabrashanska M, Tepavitcharova S, Balarew H, Galvez-Morros M, Garcia-Martinez O. 1999. The effect of excess dietary manganese on uninfected and *Ascaridia galli* infected chicks. *J. Helminthology*, 73 (4), 313-316.
3. Hucker D, Yong W. 1986. Effects of concurrent copper deficiency and gastrointestinal nematodes on circulating copper and protein levels, liver copper and body weight in sheep. *Vet. Parasitol.*, 19,67-76.
4. Jelinel P, Ellis T, Worth R, Sutherland S et al. 1988. The effect of selenium supplementation immunity and establishment of an experimental *Haemonchus contortus* infection, in weaned Merino sheep fed allow selenium diet. *Australian Vet. J.* 65, 214-7.
5. Kozat S., Goz Y., Yoruk I. Some trace elements and vitamins A, C and E levels in ewes infected with gastrointestinal parasites. *YYU VET FAK DERG*, 2007, vol.18, № 2, P. 9-12.

6. Laglands J. Assessing the nutrient status of herbivores. 1987. Pp. 36-90. *In*: Hacker JB and Ternouth (Eds.). Academic Press Australia.
7. Popovic D, Bozic T, Stevanovic J, Frontasyeva M. Concentration of trace elements in blood and feed of homebred animals in Southern Serbia. *Environ. Sci Pollut Res.* 2010. 17, 1119-1128.
8. Siddiqui H, Cameron R. Effect of *Haemonchus contortus* infection and nutrition on glucose and trace elements. *Int. J. of Agri. and Biol.*, vol. 7, № 2, 2005, 281-284.
9. Suttle N. The absorption, retention and function of minor elements. In the nutrition of herbivores. Pp. 332-362. *In*: Hacker JB and Ternouth (Eds.). Academic Press Australia.

**M. Gabrashanska¹, M. Alexandrov¹, V. Nanev¹, I. Vladov¹, P. Dimitrov¹,
S. Tepavitcharova², D. Rabadjieva², N. Tsocheva-Gaytandzhieva¹**
**BIOCHEMICAL HEMATOLOGICAL STUDIES IN RABBITS WITH
CALCIUM PHOSPHATE IMPLANTS**

¹Institute of Experimental Morphology, Pathology and Anthropology with Museum,
Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

²Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria
E- mail: m.gabrashanska@gmail.com

Abstract. The study compares in vivo the behavior of Zn-beta TCP in a past form implanted in bone of rabbits. Biochemical hematological parameters were studied. Their levels were in the physiological limits. No sign effects were marked in all animals after operation with autologous and Zn-beta TCP implants. No significant changes in the markers of bone metabolism and hepatotoxicity during the post-operative period of a new material implantation were observed. Zn-beta TCP has no negative influence on biological response of organism and could be a promising material as a bone substitute.

Key words: Zn-beta TCP, rabbits, TAP, BAP, Ca, P, Zn, ALT, AST

Introduction

Among the diseases with the most serious clinical consequences and economic burden are these associated with bone defects [3]. Calcium phosphates (CPs) bioactive materials have been used in the medicine but a definite need for their improvement still exists. Synthesis of metal-modified CPs has drawn much scientific interest since metal ion substitution has been shown to improve the mechanical properties and bioactivity of implants [1]. Zn-modified/ tricalcium phosphates/TCP ceramics were found to pass lower solubility than pure ones and hence reduce the resorption rate. [5]

The aim of our study was to compare reactive changes in the blood of experimental rabbits after using of new Zn-beta tricalcium phosphate as an implant in a rabbit model.

Material and methods

Studies have been conducted on 16 male rabbits New Zealand white breed. They were divided into two groups: 1-st group – control with autologous bone implants and 2-nd group with Zn-beta tricalcium phosphate implant. The implantation consisted in a creation of a 4 mm diameter cavity bone defects in the distal metaphysis of the rabbit femur, described by [2]. A powder of the material was used in the paste after mixing with hyaluronic acid. It was placed in the defected created. Blood collection was performed by venipuncture of v. saphena lateralis before surgery and at the 1-st week and 14-th week after implantation.

The markers of bone metabolism (the activity of the total alkaline phosphatase (TAP) and bone alkaline phosphatase (BAP), level of calcium (Ca), phosphorus (P), zinc (Zn), as well as markers of potential hepatotoxicity (level of total protein, activity of aspartate aminotransferase and alanine aminotransferase (AST, ALT) were measured using Human diagnostic kits by the Screen master 588 LiHD 111.

Results and discussion

Zn-beta TCP synthesis.

Fine powder of mono-phase Zn-beta-TCP (with a Zn^{2+} , Zn^{2+} Mg 2^{+}) ratio of 0.01 was obtained after 600°C sintering of the precursors (calcium deficient –SBF-modified CP) [4]. Its mineral composition was closed to those in the hard tissues enamel, dentin and bone mineral. [1]

Table 1
Compositions of the initial precipitated ACPs and Enamel, Dentin, Cementum and Bone

Composition	Ca	P	Zn	Mg	Na	K	Cl	(Ca+Zn)/P
	mmol/g							
Zn-β- TCP	8,74	6,6	0,1	0,06	0,25	0,7	0,06	1,35

Serum studies

The activity of TAP and BAP in the in both groups was decreased in all rabbits at the 1th week after intervention. At the end of the experiment they continue to be low than their activities before the operation. In all groups the activity of TAP and BAP fluctuated with no marked changes among in the rabbits in the same group (Table 2).

Table 2

Activity of TAP and BAP in serum of rabbits with implants

	TAP- activity		BAP- activity	
	Control group	Experimental group	Control group	Experimental group
Before operation	113,45±10,90	112,16±45,01	86,72±5,4	81,65±13,16
1 st week post operation	97,60±8,42	80,45±9,2	70,65±13,80	55,40±7,66
12 th week post operation	90,33±7,11	71,40±12,33	65,40±15,6	40,82±9,6

The level of serum Ca and P was increased in both groups at the 1-st week post operation in comparison to the levels to the results of the beginning. In both groups Ca and P levels were increased during the whole period of the experiment. Their values ranged within normal limits during the experiment. The increased levels of Ca and P may be attributed to increased mineral turnover in the skeleton. The level of Zn was significantly increased in the experimental group and non-significantly increased in the control group. Zn levels were in the physiological range. (Table 3).

Table 3

Content of Ca, P and Zn in serum of rabbits with implants

	Ca mM/l		P mM/l		Zn mg/l	
	Control group	Experimental group	Control group	Experimental group	Control group	Experimental group
Before operation	3,45±0,9	3,2±0,17	1,00±0,06	1,15±0,08	2,26±0,82	2,00±0,07
1 st week post operation	3,33±0,9	4,4±0,19	0,89±0,04	0,95±0,07	2,90±0,15	2,56±0,09
12 th week post operation	3,6±0,9	4,6±0,85	1,2±0,08	1,98±0,06	2,97±0,22	2,9±0,04

The levels of ALT and AST were evaluated as indicators of possible hepatotoxicity after implantation. In both groups the ALT level was within the limits of the average values and did not differ from preoperative values. AST level was lower than the normal values in the all animals. The significant statistical reliability of blood changes was established only in the 2nd group at the 1st week of experiment. (Table 4).

Table 4

Content of AST and ALT in serum of rabbits with implants

	AST content (U/l)		ALT content (U/l)	
	Control group	Experimental group	Control group	Experimental group
Before operation	50,14±9,17	49,06±9,17	84,60±5,30	81,60±3,15
1 st week post operation	37,5±11,90	29,60±5,40	72,85±3,8	75,66±6,90
12 th week post operation	27,86±4,2	23,99±6,2	70,07±5,60	75,42±8,20

The values of the total protein and glucose during the experiment in both groups did not exceed the physiological range. They were similar in both groups (Table 5).

During the 1st week of bone regeneration its markers were characterized by a reduction of the TAP and BAP level and rising of serum Ca and P levels, with non-significant changes in the levels of Zn in the control group Zn level was increased in the experimental group.

Table 5

Content of Glucose and total protein in serum of rabbits with implants

	Glucose mM/l		Total protein g/l	
	Control group	Experimental group	Control group	Experimental group
Before operation	7,05±0,94	6,70±0,44	62,33±1,90	59,80±1,27
1 st week post operation	15,90±2,14	7,35±1,56	60,14±2,67	59,99±1,44
12 th week post operation	5,80±0,30	5,76±0,29	69,17±13,10	61,17±2,55

During the experiment lasted 14 weeks any essential systemic damages were not observed due to operative intervention or by using implantation material. There was no disruption of a protein synthetic function of the liver. There were no significant changes of ALT and ACT levels observed so that no signs of hepatotoxicity were mentioned.

The levels of electrolytes and enzymes in the blood were within the normal range and it shows that the animals did not show any side responses against the implants inserted within the bone tissue.

The new implant material was well accepted in the physiological condition in rabbits.

Conclusion

No significant changes in the markers of bone metabolism and hepatotoxicity during the post-operative period of a new material implantation were observed. Zn-beta TCP has not a negative influence on biological response of organism and could be a promising material as bone substitute.

Further studies might be done to optimize the properties of the material to allow it to replace the natural tissue and continue to perform the same function of bone.

***Acknowledgement.** The work was supported by a grant from the Bulgarian Ministry of Education and Science – project № DFNI – T02/5 (2014).*

References

1. Dorozhkin S. 2009. Calcium phosphates in Nature. *Biology and Medicine. Materials.* 2, 399-498.
2. Katthagen B and A. Mittelmeier. 1984. Experimental animal investigation of bone regeneration with collagen apatite. *Archives of orthopedic and trauma surgery* 5, 291-302.
3. Le Geros R. and J. Le Geros. 1996. Calcium phosphate biomaterials in medical application. *Bioceramics* 2, 7-10.
4. Rabadjieva, D, R. Gergulova, R. Titorenkova, S. Tepavitcharova, E. Dyulgerova, Chr. Balarew, O. Petrov. 2010. Biomimetic transformation of amorphous calcium phosphate: kinetic and thermodynamic studies. *J Mater Sci: Mater Med*, DOI 10.1007/s 10856-010-4103-8.
5. Xue, W. K. Dahlquist, A. Banerjee, A. Bandyopadhyay, S. Bose. 2008. Synthesis and characterization of tricalcium phosphate with Zn and Mg based dopants. *J Master Sci: Mater Med* 19, 2669-2677.

В.А. Сафонов
СВЯЗЬ АНТИОКСИДАНТНОГО И МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СТАТУСА
КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА

V.A. Safonov
CONNECTION OF THE ANTIOXIDANT AND TRACE ELEMENT
STATUS OF CATTLE

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
E-mail: safrus2003@mail.ru

Аннотация. Дефицит йода и селена является одной из причин дисбаланса в системе антиоксидантной защиты и метаболизма в условиях гипоселеновых биогеохимических провинций Нечерноземной зоны. Как следствие, это приводит к предрасположенности к множественным заболеваниям органов, бесплодию и дисфункции щитовидной железы.

Abstract. The deficiency of iodine and selenium is one of the causes of the imbalance in the antioxidant defense system and metabolism in conditions of hyposelenic biogeochemical provinces of the non-Chernozem zone. As a consequence this leads to the liability to multiple organ diseases, infertility and dysfunction of the thyroid gland.

Введение

Проблема здоровья животных продолжает оставаться весьма актуальной. Это особенно касается высокопродуктивных животных и, в частности, молочного скота, как основы высокой рентабельности производства продуктов животноводства. Полагают, что наблюдаемые расстройства воспроизводительной функции у коров при повышении генетического потенциала молочной продуктивности во многом связаны с существенными и неадекватными сдвигами в обмене веществ. Поэтому одним из направлений решения данной проблемы является исследование роли в патогенезе акушерско-гинекологических патологий у коров эндокринного, антиоксидантного, микроэлементного и общего метаболического профиля [1].

Методика и результаты

Оценивался биохимический (антиоксидантный) статус крупного рогатого скота в пределах гипоселеновых (Кировская область) и относительно нормальных хозяйствах по уровню селена в среде (Воронежская область). Методические аспекты проблемы изложены прежде [2]. Выявлено, что дефицит селена в организме животных влечет за собой нарушение функциональной деятельности печени, почечной перфузии, минерального и витаминного обменов. Содержание в крови таких животных мочевины в разные периоды репродукции превышало концентрации у животных с нормальным уровнем селена на 25,9-83,4%, соотношение мочевины:креатинин в начале беременности было выше в 2 раза, на завершающем ее этапе - на 64,5%, а после отела - на 20-76,7%. Активность аланинаминотрансферазы была выше в два месяца беременности на 28,4% ($28,0 \pm 2,85$ против $21,8 \pm 2,74$ Е/л), в восемь - на 14,5% ($26,0 \pm 2,24$ против $2,7 \pm 1,74$ Е/л) и после отела, с развитием послеродовой патологии, - на 75,5% ($27,2 \pm 2,96$ против $15,5 \pm 1,55$ $P < 0,01$). Активность аспаратаминотрансферазы в начале беременности была выше на 21,6% ($83,2 \pm 5,11$ против $68,4 \pm 2,91$ Е/л, $P < 0,05$), а после отела и развития патологии матки - на 33,4% ($109,9 \pm 5,87$ против $82,4 \pm 4,31$ Е/л, $P < 0,01$). Активность гамма-глутамилтрансферазы у коров с дефицитом селена превышала таковую у животных другой группы на начальном этапе развития беременности на 22,4%, а по ее завершении — на 24,4-48,9%. С дефицитом селена, по-видимому, связаны и низкие показатели в крови коров общего кальция (ниже во все сроки исследований на 8,7-22,1%, $P < 0,05-0,001$). Это может свидетельствовать и о хронической почечной недостаточности [3].

Дисбаланс в системе перексидно-антиоксидантной защиты при дефиците селена выявляется и у бесплодных коров. Концентрация селена в их крови при тех же патологиях, что и у коров первой группы, была ниже на 38,4-41,7% ($P < 0,05-0,01$), а малонового диальдегида (МДА) - выше в 2,1-1,5 раза ($2,94 \pm 0,22-1,94 \pm 0,45$ мкМ/л).

Особенно выраженные различия отмечены у животных, многократно безрезультатно осемененных ($P < 0,001$). Можно допустить, что высокий уровень токсических продуктов пероксидного окисления отрицательно сказывается на жизнеспособности половых клеток, а в случае оплодотворения - и формирующегося зародыша. При кистах и при гипофункции яичников, количество МДА в крови было ниже, чем у многократно циклирующих животных на 40,7-51,5%. Активность глутатионпероксидазы и глутатионредуктазы находилась на стационарно низком уровне.

При дефиците в организме бесплодных коров селена содержание в крови мочевины превышало аналогичные показатели коров с достаточным содержанием данного элемента на 23,7-40,0% ($5,12 \pm 0,23$ - $5,72 \pm 1,00$ мМ/л против $3,07 \pm 0,24$ - $4,15 \pm 0,56$ мМ/л), и индекс соотношения мочевины:креатинин - на 36,6-51,0%. Показатели активности аланинаминотрансферазы у коров, многократно приходящих в охоту, были выше на 25,6%, с кистами яичников - на 28,6%, а с гипофункцией яичников - на 52,6% ($P < 0,01$).

Активность аспартатаминотрансферазы у животных с кистами яичников при дефиците селена была выше на 17,8%, а с гипофункцией яичников - на 44,3% ($P < 0,02$). Это может свидетельствовать о том, что бесплодным коровам с дисфункцией яичников при дефиците селена, сопутствуют не только гепатопатии, но и миокардиопатии. Данным животным свойственны также низкие показатели содержания в крови кальция ($2,26 \pm 0,06$ - $2,38 \pm 9,05$ мМ/л).

Таким образом, дефицит селена в организме коров является одной из причин возникновения дисбаланса в системе антиоксидантной защиты и обмена веществ, вызывает предрасположенность к развитию полиорганной патологии и бесплодия.

Таблица 1

Показатели системы ПОЛ-АОЗ у бесплодных коров при разной обеспеченности их селеном

Показатель	Коровы без выраженных клин. изменений в половых органах	Коровы с кистами в яичниках	Коровы с гипофункцией яичников
Селен, мкг%	$15,4 \pm 0,83$ $9,4 \pm 1,57$	$14,6 \pm 0,68$ $9,0 \pm 1,74$	$12,7 \pm 0,32$ $7,4 \pm 0,82$
МДА, мкМ/л	$1,40 \pm 0,089$ $2,94 \pm 0,22$	$1,30 \pm 0,098$ $2,09 \pm 0,27$	$1,57 \pm 0,06$ $1,94 \pm 0,45$
ГПО, мМ G-SH//л x мин	$10,6 \pm 0,88$ $9,6 \pm 0,56$	$14,0 \pm 0,55$ $10,4 \pm 0,53$	$14,0 \pm 0,55$ $9,5 \pm 0,40$
ГР, мкМ G-SS-G/л x мин	$333,0 \pm 21,04$ $139,0 \pm 6,10$	$342,0 \pm 6,89$ $130,0 \pm 3,75$	$342,0 \pm 6,89$ $130,0 \pm 8,64$
СОД, усл.ед./мг Hb	$0,89 \pm 0,07$ $1,02 \pm 0,06$	$1,12 \pm 0,04$ $0,91 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,04$ $0,90 \pm 0,06$
Каталаза, мМ H ₂ O ₂ /л x мин	$29,7 \pm 1,31$ $34,2 \pm 0,84$	$34,6 \pm 0,98$ $31,8 \pm 0,79$	$34,5 \pm 0,89$ $31,8 \pm 1,32$
Витамин E, мг%	$1,22 \pm 0,10$ $0,94 \pm 0,04$	$1,22 \pm 0,23$ $0,83 \pm 0,17$	$0,70 \pm 0,12$ $0,86 \pm 0,05$

Примечание: числитель — показатели коров I группы, знаменатель — показатели коров II группы.

Установлено, что развитие патологий КРС и эффективность коррекции заболеваний связаны с микроэлементным статусом территорий и качеством кормов. Дисбаланс в системе межгормональных взаимоотношений и в системе ПОЛ-АОЗ у беременных коров ведет к развитию синдрома токсикоза или гестоза. Клиническое проявление данного патологического состояния регистрируется на фоне функциональной недостаточности фетоплацентарной системы и неферментативного звена антиоксидантной защиты. В сравнении с клинически здоровыми животными концентрация в их крови прогестерона ниже в 2,2-2,5 раза, тестостерона – в 1,85 раза, эстрадиола – на 27,0%, кортизола – на 34,0-52,8%, витамина E – на 45,4%, витамина C – на 20,8%. Содержание МДА превышало таковое у здоровых животных на 43,3%, стабильных метаболитов NO[•] – на 31,9%, активность ГПО – на 26,6%, каталазы – на 17,3%,

количество триглицеридов – в 2,2 раза, молочной кислоты – в 2,5 раза, сорбционная способность эритроцитов – на 55,7%. Этим изменениям сопутствовали эозинофилия и тромбоцитопения.

Физиологическое течение послеродового периода у коров сопровождается снижением концентрации в крови половых, кортикостероидных и тиреоидных гормонов и интенсивности процессов свободнорадикального окисления. Концентрация малонового диальдегида в их крови ниже уровня у беременных животных на 45,4%, активность ГПО – на 40,5%, СОД – на 39,0%, каталазы – на 331%, ГР – на 20,6%. Изменение баланса клеточных элементов крови свидетельствовало об усилении неспецифической иммунной защиты.

Развитие воспалительного процесса в половых органах коров после отела отмечается на фоне пониженной функциональной активности половых и щитовидной желез и сопровождается повышением интенсивности свободнорадикального окисления липидов и несбалансированными изменениями в системе глутатионового и неферментативного звеньев системы антиоксидантной защиты. Концентрация прогестерона в крови больных коров ниже, чем у здоровых животных в 2,3-2,5 раза, тестостерона – на 28,0-54,7%, трийодтиронина – на 20,6-27,1%, витамина Е – на 35,3%, каротина – на 36,4%, при превышении содержания МДА на 76,0%, стабильных метаболитов NO^{\bullet} – в 2,9 раза, активности СОД – на 46,0%, каталазы – на 45,0%, ГПО – на 65,8%, а ГР – на 14,6%.

Повышение концентрации в организме больных эндометритом коров продуктов пероксидного окисления сопровождается вовлечением в патологический процесс печени, почек и сердца. Содержание общего белка в их крови ниже чем у здоровых животных на 8,7%, липидов – на 21,7%, холестерина – на 78,3%, витамина А – на 35,3%, магния – на 9,1%, селена – на 11,9%, а мочевины, креатинина, кортизола и активность АсАТ – выше соответственно на 28,3; 8,3; 27,1 и 15,4%.

Морфологический состав крови характеризовался моно-лимфоцитозом, лейкоэозинопенией и отсутствием нейтрофильной и эозинофильной стадий лейкоцитоза, что свидетельствует о снижении их иммунной сопротивляемости.

При хроническом течении патологических процессов в матке коров сдвиги в гормональном и окислительном гомеостазе характеризуются снижением уровня концентрации в крови половых и тиреоидных гормонов, мочевины, селена, витаминов Е и А, каталазы и определенным повышением количества МДА, СОД, ГПО, общего белка, β - γ -глобулинов, проявлением реакции со стороны системы мононуклеарных фагоцитов (СМФ).

Функциональная недостаточность щитовидной и надпочечниковых желез, систем антиоксидантной защиты и оксида азота, которая выражается в снижении концентрации в крови коров трийодтиронина на 21,0%, кортизола – на 38,6%, S-нитрозотиолов – на 29,8%, стабильных метаболитов NO^{\bullet} – на 61,1%, витамина Е – на 31,4%, селена – на 20,6%, в несбалансированном функционировании глутатионового звена системы антиоксидантной защиты и повышении уровня МДА – на 57,0% по сравнению со здоровыми циклирующими животными, является одним из патогенетических механизмов нарушения эндокринной и генеративной функции половых желез.

В клеточном балансе крови коров с гипофункцией яичников превалирует лимфоцитоз, эффекторное звено иммунного реагирования и СМФ.

Снижение в крови коров концентрации селена на 44-70% влечет за собой повышение интенсивности течения процессов свободнорадикального окисления (увеличение содержания МДА на 19,9-95,5%), что связано с пониженным потенциалом глутатионового звена системы антиоксидантной защиты (активность ГПО в их крови ниже на 29,5-42,7%, ГР – на 84,1-250%). В регламентации реакций пероксидного окисления липидов у таких животных важную роль играет и неферментативное звено защиты и в первую очередь токоферолы, концентрация которых в разные периоды репродукции была ниже на 19,3-22,6%. При дефиците в организме селена содержание в крови мочевины повышается на 25,4-83,4%, индекс соотношения мочевины-креатинин – на 20-200%, активность АлАТ – на 14,5-75,5%, АсАТ – на 21,6-33,4%, ГГТ – на 22,4-48,9%, а количество кальция снижается на 8,7-22,1%.

Становление половой и физиологической зрелости у телок и переход к циклическому типу функционирования репродуктивного гомеостаза сопровождается напряжением

физиологических регуляторных механизмов, явлениями окислительного стресса и включением в этот процесс как эндокринной, так и антиоксидантной систем организма. Режим стационарного уровня функционирования взрослых животных система антиоксидантной защиты у телок достигает в 14-15 месяцев, а эндокринная система – в возрасте 16-18 месяцев. При этом в регламентации перексидного окисления липидов существенную роль играют СОД и каталаза, особенно у животных с дефицитом селена в организме.

Парентеральное введение глубокопестельным коровам препаратов селена в неорганической или органической формах повышает потенциал глутатионового звена системы антиоксидантной защиты, стабилизирует интенсивность процессов свободнорадикального окисления, активизирует гормоносинтезирующую функцию фетоплацентарного комплекса и нормализует функциональную деятельность печени. В крови таких животных, в сравнении с контрольными, активность ГПО возрастает на 34-39%, ГР – на 14-23%, содержание эстрадиола – на 23,5-49,2%, а МДА – снижается на 14,8-24,7%, индекс соотношения прогестерона с эстрадиолом уменьшается в 2,9 раза. В крови содержание альбуминов увеличивается на 14,2-15,5%, мочевины – в 2,2-2,9 раза, активность АсАТ снижается на 9,2-14,0%, АлАТ – на 17,0-48%, ЩФ – на 7,5-28,6%.

Обеспечение физиологического баланса в системе ПОЛ-АОЗ, гормональных и метаболических взаимоотношений в организме коров за счет назначения препаратов селена повышает их устойчивость к воздействию родового и послеродового стресса, которое проявляется уменьшением задержания последа в 2,1-2,7 раза, снижением заболеваемости послеродовым эндометритом и субинволюцией матки – в 2,78-3,34 раза, повышением оплодотворяемости на 12,4-15,2%, снижением продолжительности бесплодия у каждой оплодотворенной коровы в среднем на 27-31 день, что позволяет повысить плодовитость животных на 6,5-8%.

В стадах с молочной продуктивностью коров более 6 тыс. кг и высокой стресс-реактивностью таких животных, сохранение физиологического режима функционирования адаптационных систем требует увеличения как мощности системы антиоксидантной защиты, так и восполнения энергзатрат.

Двукратное парентеральное назначение клинически здоровым коровам в период сухостоя препаратов селена с целью профилактики гестоза и коррекции воспроизводительной функции предупреждает развитие акушерской патологии у 92,8% животных, превышая показатель контрольной группы на 23,7%. Применение селенсодержащего препарата животным с клиническими симптомами гестоза обеспечивает снижение задержания последа в 3,2 раза и послеродовой патологии на 10%.

Заключение

Таким образом, в многоуровневой системе регуляции репродуктивной функции животных и в механизмах развития акушерско-гинекологических патологий, наряду с эндокринной системой, важную роль играют процессы свободнорадикального окисления и функциональное состояние системы антиоксидантной защиты и оксида азота, которые во многом зависят от микроэлементного статуса территорий. При этом существенную роль в антиоксидантной регуляции животных играют не только соединения йода и селена, но и других микроэлементов (железо, медь, марганец, кобальт, цинк, молибден), метаболические связи которых с патологическими проявлениями животных предстоит выяснить.

Литература

1. Сафонов В.А. Препараты селена в коррекции перексидного статуса и воспроизводительной функции коров. Вестник РАСХН, 2011. № 3. С 60-62.
2. Сафонов В.А. Эндокринный и оксидно-антиоксидантный статус высокопродуктивных коров в связи с репродукцией и его коррекция селенсодержащими препаратами. Дис. ... доктора биол. наук. Воронеж: ГНУ Всероссийский научно-исследовательский ветеринарный институт патологии, фармакологии и терапии РАСХН, 2013. 243 с.
3. Сафонов В.А., Нежданов А.Г., Рецкий М.И., Шабунин С.В., Близначева Г.Н. Свободнорадикальное окисление липидов и репродуктивное здоровье коров. Сельскохозяйственная биология, 2014. № 6. С. 107-115.

С.Ф. Тютиков, В.В. Ермаков, В.Н. Данилова, С.Д. Хушвахтова
АККУМУЛИРОВАНИЕ МОЛИБДЕНА, МЕДИ, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ
ФРАКЦИЕЙ КСАНТИНОКСИДАЗЫ МОЛОКА КОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ
БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОВИНЦИЯХ

S.F. Tyutikov, V.V. Ermakov, V.N. Danilova, S.D. Khushvakhtova
ACCUMULATION OF MOLYBDENUM, COPPER, TUNGSTEN AND
RHENIUM BY FRACTION OF XANTHINE OXIDASE OF COW MILK
IN VARIOUS BIOGEOCHEMICAL PROVINCES

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

E-mail: ermakov@geokhi.ru

Аннотация. Изучена биогенная миграция молибдена, меди, вольфрама и рения в рудных и фоновых ландшафтах. Впервые установлено включение вольфрама и рения во фракцию ксантиноксидазы молока коров.

Abstract. The biogenic migration of molybdenum, copper, tungsten and rhenium was evaluated in the ore and background landscapes. The inclusion of tungsten and rhenium in the fraction of cattle milk xanthine oxidase was found for the first time.

Введение

Молибден незаменимый микроэлемент практически для всех форм жизни [5,6,9,10]. Полагают, что максимально допустимый уровень молибдена в пастбищных растениях и кормах животных составляет 5 мг/кг сухого вещества. Существуют биогеохимические критерии оценки экологического состояния территорий по молибдену. Критическими концентрациями молибдена в растениях являются (в мг/кг) 1-3 (относительно удовлетворительное состояние); <0.5-1.0 и >3-10 (риск) [4]. При этом существенное влияние на метаболизм молибдена в организме жвачных животных оказывает конкурентное взаимодействие меди и серы [4,7,8].

На молекулярном уровне молибден и медь конкурируют за активный центр в ксантиноксидазе (КСО) - ЕС 1.17.3.2 [6,11,12]. Это характерно для микроорганизмов. Существуют данные об антагонизме молибдена и вольфрама при действии их на активность КСО [2, 6]. Полагают, что в период дефицита кислорода в начальной биосфере вольфрам широко использовался микроорганизмами, но в последующем в кислородной атмосфере многие организмы утратили использование вольфрама в каталитических процессах. Тем не менее, существует группа термофильных бактерий, где вольфрам-содержащие ферменты играют важную роль в их жизнедеятельности [6,9].

Оказалось, что изоферментный спектр фермента в различных биогеохимических провинциях меняется, а в условиях избытка меди появлялась КСО, содержащая медь. При этом степень замещения молибдена медью зависела от концентрации металлов в рационе животных и среде [7].

Цель данной работы состояла в выяснении особенностей аккумуляции меди и молибдена и других микроэлементов КСО молока коров на фоне различного их содержания в среде и кормах.

Методы

Полевые исследования были проведены летом 2009-2014 гг. на территории W-Мо рудных ландшафтов и полиметаллических биогеохимических провинций и фоновых территорий Северного Кавказа и Восточного Забайкалья с отбором пород, почв, растений, природных вод, растений, волосяного покрова и крови крупного рогатого скота, а также молочных продуктов. Молоко, айран, сливки и пахта были предоставлены жителями п. Кудиново (Московская обл., фон), п. Заюково и г. Прохладный (Кабардино-Балкария, фон), с. Былым и г. Тырнауз (территории с повышенным содержанием молибдена и вольфрама

в среде и кормах), с. Жирекен (молибден-медное рудопроявление, Восточное Забайкалье), с. Унал (полиметаллические аномалии, Северная Осетия).

При элементном анализе биоматериалов использовали масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (модель 7500 CE фирмы “Agilent Technologis”, США). Измерения осуществляли в сканирующем режиме и количественно, используя стандартные растворы Cu, Mo, W, Re и Fe. Определение активности КСО молока проводили по известному методу [3, 10]. Использовали фермент, выделенный из сливок (пахта). Хроматографические методы изложены в статье [1].

Результаты исследований

При биогеохимических исследованиях W-Mo рудных ландшафтов Северного Кавказа (Тырныауз) [7,8] и фоновых территорий (Подмосковье) установлено не только аккумулятивное накопление металлов почвами, но и пастбищными растениями (табл. 1). Концентрации железа в растениях отдельных территорий не имеют резких отличий и изменяются в пределах 234-832 мг/кг. Более высокие концентрации железа обнаружены в пределах Жирекенского ГОКа и Унальского хвостохранилища (до 1124 и 6841 мг/кг, соответственно). По уровню содержания меди также не наблюдается заметных отличий между обследуемыми территориями. Однако по содержанию молибдена и вольфрама отличия весьма существенны. Наиболее интенсивно вольфрам и молибден аккумулируются в пределах рудной аномалии (Тырныауз, Былым). При этом Былым представляет собой вторичную биогеохимическую провинцию в результате сноса большого объема терригенного материала с рудных карьеров и участков Тырныауза. Особо следует выделить территорию Жирекенского ГОКа. При опробовании рудных аномалий России было установлено интенсивное аккумулятивное накопление рения растениями в пределах Мо-Cu-Жирекенского месторождения, особенно, некоторыми видами бобовых.

Таблица 1

Содержание металлов в растениях пастбищ различных территорий России (в мг/кг сухого вещества, в скобках – число образцов)

Место отбора проб	Fe	Mo	Cu	W	Re
Кудиново (сено, 2)	390-420	0,32-0,34	3,3-4,0	0,01-0,02	0,0016-0,0039
Заюково (5)	234-392	0,5-2,2	3,0-13,4	0,03-0,22	0,0010-0,0018
Былым (12)	242-832	0,7-4,2	3,0-12,1	0,19-1,20	0,011-0,130
Тырныауз (16)	228-500	1,2-31,0	2,3-13,4	0,1-5,40	0,050-0,540
Жирекен (20)	348-1124	2,5-52,8	3,0-28,7	0,01-0,11	0,0085-47,00
Унал (28)	624-6841	0,2-2,8	3,0-17,0	0,02-0,10	0,002-0,007

Указанные металлы были обнаружены как в молоке коров, так и в пахте. При этом содержание их в пахте увеличивалось в 5-10 раз, как в рудных, так и в контрольных районах. Так, в пахте из контрольного района (Кудиново) обнаружено (в мкг/л): Cu – 130, Mo – 93, W – 0.4, а в пахте, полученной из молока коров в Тырныаузе: Cu – 684, Mo – 556, W - 4.3 мкг/л.

Учитывая известную связь молибдена и меди с КСО молока, данный фермент был выделен из пахты животных из контрольных районов (Кудиново, Заюково) и аномальных по молибдену и вольфраму территорий (Тырныауз, Былым). Ряд фракций фермента был очищен посредством колоночной хроматографии на сорбенте TSKGEL и проанализирован на содержание белка, активность фермента КСО и содержание металлов. При фракционировании фермента были обнаружены 2 фракции, содержащие преимущественно молибден и медь, а также молибден и вольфрам.

При хроматографировании очищенных фракций на колонке BioSep-SEC-3000 было установлено изменение характера хроматограмм в процессе элюирования их из колонки сорбента. Фракция, содержащая медь имела время удерживания значительно меньше, чем фракция, содержащая молибден и вольфрам. При этом максимумы пиков соответствовали

молекулярные массы в 230 и 200 КДа, равные молекулярной массе КСО. Практически все фракции с максимальным содержанием белка обладали высокой КСО активностью. При этом в опытах *in vitro* было установлено определенное влияние металлов на активность КСО молока коров. Особенно сильное ингибирующее влияние оказывают ртуть и вольфрам. Очищенный фермент имел параметры, свойственные КСО молока (табл. 2). Здесь приведены сравнительные данные по характеристике образцов КСО, выделенных нами и другими исследователями [3]. В последнем случае результаты исследований фермента на содержание вольфрама отсутствуют. Авторы использовали фотометрический метод определения молибдена с цинк-дитиолом, который не позволял дифференцировать содержание молибдена и вольфрама, так как оба металла реагировали с цинк-дитиолом аналогично.

Таблица 2

Сравнительный химический состав КСО молока коров из различных местообитаний животных (мкг/мг белка)

Местообитание животных	ФАД	Fe	Mo	Cu	W	Re
Сибай *	0,70	0,26	0,12	0,02	-	-
Армения *	1,20	0,40	0,40	<0,01	-	-
Кудиново	1,15	0,44	0,31	0,03	0,002	0,0004
Заюково	1,50	0,64	0,47	0,06	0,005	0,0004
Былым	0,80	0,60	0,44	0,01	0,010	0,0005
Тырныауз	0,80	0,56	0,60	0,03	0,080	0,0006

*По данным Г.Г.Цой [3]; ФАД - флавинадениндинуклеотид.

Следует заметить, что содержание вольфрама в ферменте сравнительно меньше, чем молибдена, но оно практически сравнимо с количеством меди. Количество вольфрама в очищенной фракции фермента снижается по сравнению с содержанием его в субстрате (пахте). Если учесть общее содержание вольфрама в пахте и во всей фракции очищенного фермента, то возникает предположение, что не весь металл включается в КСО молока (рис. 1).

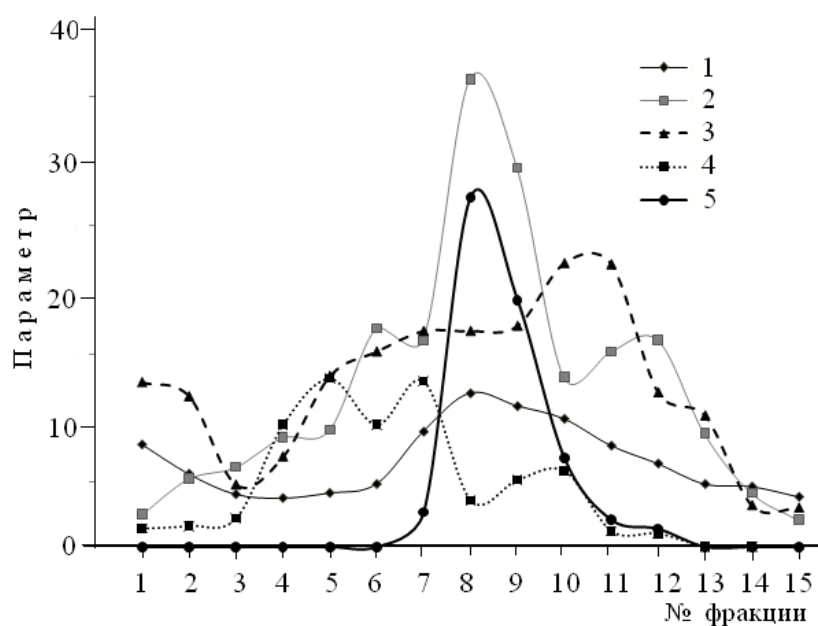


Рис. 1. Изменение концентрации металлов, белка и активности ксантиноксидазы молока (Кудиново) в элюатах фракций очищенного препарата фермента. 1 – белок, мг/мл (x10); 2 – Мо, нг/мл; 3 – Си, нг/мл; 4 – рений, нг/мл (x10); 5 – активность КСО, ед/мл.

Возможно также, что часть вольфрама теряется в процессе очистки фермента. Кроме того, в процессе хранения выделенного фермента часть его гидролизуется до субъединиц, так как при ВЭЖХ фермента на хроматограммах появляются пики, соответствующие молекулярной массе 130 и 40 КДа, что согласуется с существующими данными [2].

Можно предположить, что существуют другие белки, близкие по молекулярной массе КСО, которые содержат вольфрам. Тем не менее, по-видимому, проявляется ферментная интерференция белков активаторов и ингибиторов КСО. Кроме того, возможно ген, ответственный за образование W-содержащей КСО или других металлсодержащих белков, сохранился в процессе эволюции организмов и существует не только у термофильных бактерий, но и у млекопитающих. Тем не менее, включение вольфрама, наряду с молибденом и медью в КСО молока установлено. При этом дальнейший анализ КСО позволит установить дифференциацию фермента на изоформы и дать ответ о существовании W-содержащей КСО.

Следует отметить, что в КСО, выделенной из молока коров, обитающих в полиметаллической биогеохимической провинции Северной Осетии (п. Унал), было обнаружено заметное количество свинца. По-видимому, это обусловлено связыванием металла тиогруппами фермента.

Заключение

Таким образом, при биогеохимических исследованиях вольфрам-молибденовых рудных ландшафтов и фоновых территорий впервые установлено аккумулятивное накопление вольфрама и рения не только растениями, но и включение вольфрама в фермент млекопитающих КСО. При увеличении уровня содержания молибдена и вольфрама в среде миграция последнего резко усиливается в рудных районах. Полученные данные существенно меняют существующие представления о биологической роли вольфрама в организме млекопитающих. Однако механизм включения вольфрама в КСО млекопитающих еще предстоит выяснить.

Поддержано грантом РФФИ № 12-05-00141-а.

Литература

1. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных. М: Наука, 2008. 325 с.
2. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Буряк А.К., Пыцкий И.С., Хабаров В.Б. Особенности аккумуляции молибдена, вольфрама, меди и рения в биогеохимической пищевой цепи// Тематический блок, посвященный В.И. Вернадскому. Вестник РФФИ, 2013. № 1(77). С. 26-30.
3. Сумбаев В.В. Ксантинооксидаза как компонент системы генерирования активных форм кислорода / В.В. Сумбаев, А.Я. Розанов// Совр. проблемы токсикологии, 2001. №1. С.16-22.
4. Цой Г.Г. Адаптивные изменения ксантинооксидазы в условиях медных и молибденовых биогеохимических провинций: Дис. ... канд. биол. наук : 03.00.28. Москва, 1974. 138 с.
5. Boll M., Schink B., Messerschmidt A., Kroneck M.H. Novel bacterial molybdenum and tungsten enzymes: three-dimensional structure, spectroscopy, and reaction mechanism// Biological Chemistry, 2005. Vol. 386. P. 999-1006.
6. Brondino C.D., Romao M.J., Moura I., Moura J.J.. Molybdenum and tungsten enzymes: the xanthine oxidase family// Current Opinion in Chem. Biology, 2006. Vol. 10. P. 109-114.
7. Ermakov V., Jovanovic L., Degtyarev A., Danilova V., Krechetova E., Tjutikov S., Khushvakhtova S. (2011). The interrelation of copper and molybdenum in biogeochemical processes// Ecologica, 2011. Vol.18. No. 63. PP. 363-367.
8. Ermakov V., Soboleeva A. Migration of molybdenum under extremal geochemical conditions and its biological effects// Trace elements in the environment - ecological and analytical problems. Koszalin-Mielno (Poland), 2008. PP. 89-92.

9. Fedonkin M.A. The narrowing of the basis of life and geochemical evkariotization of the biosphere: the causal relationship// Paleontological Journal, 2003, No. 6. P. 33-40.
10. Gilbert D.A., Bergel F. The chemistry of xanthine oxidase. 9. On improved method of preparing the bovine milk enzyme// Biochem. J., 1964. Vol. 90. No. 2. P. 350-353.
11. Josbi H.K., Cooney J.J., Incore F.E., Gruhn N.E., Lichtenberger D.L., Enemark J.H. Investigation of metal-dithiolate fold angle effects: implications for molybdenum and tungsten enzymes// PNAS, 2003. Vol. 100. No. 7. PP. 3719-3724.
12. Yuldiz S. Activation of xanthine oxidase by MoO₃// Chim. Acta Turc., 1988. Vol. 16. No. 1. P. 105-117.

С.С. Шешницан¹, Н.А. Голубкина², М.В. Капитальчук¹, Э. Эрденэцогт³
ПРОДУКТЫ ПЧЕЛОВОДСТВА В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ
МОНИТОРИНГЕ

S. Sheshnitsan, N. Golubkina, M. Kapitalchuk, E. Erdenetsogt
BEEKEEPING PRODUCTS IN ECOLOGICAL MONITORING

¹Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь, Молдова, Приднестровье, E-mail: sheshnitsan@gmail.com; ²ВНИИССОК РАСХН
³ Mongolian National Center of Social Health, Ulaanbaatar, Mongolia

Аннотация. На основе изучения элементного состава продуктов пчеловодства из разных регионов приведены данные об уровнях содержания макро- и микроэлементов в пчелином подморе, прополисе, перге и мёде. Показано, что для целей экологического мониторинга наиболее удобными индикаторами являются подмор и прополис.

Abstract. Data on the level of macro and trace elements concentration in beekeeping products are shown. Honey bees and propolis are proved to be more suitable indicators for ecological monitoring.

Введение

Медоносные пчёлы (*Apis mellifera* L.) и продукты пчеловодства уже достаточно давно используются в биомониторинге поллютантов, включая тяжёлые металлы, радионуклиды, пестициды и др. Пчёлы как тест-объекты имеют целый ряд преимуществ. В поисках пищи рабочие пчёлы летают на расстояние 1,5 км от улья, иногда до 10–12 км, в зависимости от потребности в пище и её доступности, охватывая при этом площадь до 50 км². В процессе таких поисковых полётов насекомые случайным образом собирают нектар, пыльцу, медвяную росу, смолы, воду и контактируют с поллютантами. Так они накапливают широкий спектр загрязняющих веществ, некоторые из которых приносятся в колонию на волосках по всему телу. Кроме того, медоносные пчёлы – это широкораспространённый вид. Их жизненный цикл сравнительно короткий и хорошо изучен [1].

Теснейшая взаимосвязь между пчёлами и содержанием элементов в окружающей среде была доказана ещё в 30-х годах XX в. [2]. Минеральный состав продуктов пчеловодства определяется целым рядом факторов, первостепенное значение среди которых имеют геоботанические, биогеохимические и природно-климатические факторы среды. Антропогенный фактор может существенно влиять на содержание микроэлементов в продуктах пчеловодства и, как правило, определяет повышенное содержание в них токсичных элементов. Источники загрязнения продуктов пчеловодства могут быть связаны с окружающей средой или с самой апикультурой [3].

Продукты пчеловодства являются компонентами пищевой цепи медоносных пчёл, и в их составе отражаются биогеохимические особенности территории медосбора, при этом важно заметить, что фактически пчёлы отбирают пробы биодоступных форм элементов. Комплексное изучение минерального состава мёда, прополиса, перги и организма самих пчёл в связи с другими компонентами ландшафта может дать более глубокое представление о процессах миграции химических элементов в ландшафтах [4]. Сведения о количестве минеральных элементов представляют интерес и с биохимической точки зрения, поскольку, например, ионы металлов активируют многие ферменты мёда [5].

Целью настоящего исследования являлось изучение общих закономерностей содержания элементов в продуктах пчеловодства, а также выбор наиболее приемлемых индикаторов для целей экологического мониторинга.

Материалы и методы

Материалами для настоящего исследования послужили образцы продуктов пчеловодства (пчелиный подмор, прополис, перга и полифлорный мёд), отобранные в 2013–2014 гг. в различных регионах: Молдова, Приднестровье, Россия (Московская обл.,

Башкирия, Ивановская обл., Воронежская обл., Курская обл., Адыгея) и Монголия. Содержание селена (Se) определяли флуориметрическим методом [6]. Йод определяли методом квадрупольной масс-спектрометрии в сухих образцах пчелиного подмора и перги, а также в сырых образцах мёда. В прополисе йод определяли модифицированным вольтамперометрическим методом [7]. Определение элементного состава осуществляли с помощью МС-ИСП (Al, As, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Hg, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn, Sr, V, Zn) и АЭС-ИСП (Si, P, Fe). Статистическую обработку данных осуществляли методами вариационной статистики.

Результаты и их обсуждение

Усреднённые данные по содержанию изучаемых элементов в продуктах пчеловодства приведены на рис. 1. Уровни концентраций элементов распределяются в следующих последовательностях (в мг/кг):

в пчелином подморе: $n \cdot 10^4$ K > $n \cdot 10^3$ Ca, Mg, Na, P > $n \cdot 10^2$ Al, Fe, Si, Zn > $n \cdot 10^1$ B, Cu, Mn, Sr > $n \cdot 10^0$ Ni, Pb > $n \cdot 10^{-1}$ As, Cd, Co, Cr, I, Li, Se, Sn, V > $n \cdot 10^{-2}$ Hg

в прополисе: $n \cdot 10^3$ K > $n \cdot 10^2$ Al, Ca, Fe, Mg, P > $n \cdot 10^1$ Mn, Na, Pb, Si, Zn > $n \cdot 10^0$ B, Cr, Cu, Ni, Sr > $n \cdot 10^{-1}$ As, Co, I, Li, Sn, V > $n \cdot 10^{-2}$ Cd, Se > $n \cdot 10^{-3}$ Hg

в перге: $n \cdot 10^3$ K, Ca, P > $n \cdot 10^2$ Mg > $n \cdot 10^1$ Al, B, Cu, Fe, Mn, Na, Si, Zn > $n \cdot 10^0$ Sr > $n \cdot 10^{-1}$ Co, Cr, I, Ni, Pb > $n \cdot 10^{-2}$ As, Cd, Li, Se, Sn, V > $n \cdot 10^{-3}$ Hg

в полифлорном мёде: $n \cdot 10^2$ K > $n \cdot 10^1$ Ca, Mg, Na, P, Si > $n \cdot 10^0$ B, Fe, Zn > $n \cdot 10^{-1}$ Al, Cu, I, Mn, Sr > $n \cdot 10^{-2}$ Cr, Li, Ni, Sn, Pb > $n \cdot 10^{-3}$ As, Co, Hg, Se, V > $n \cdot 10^{-3}$ Cd

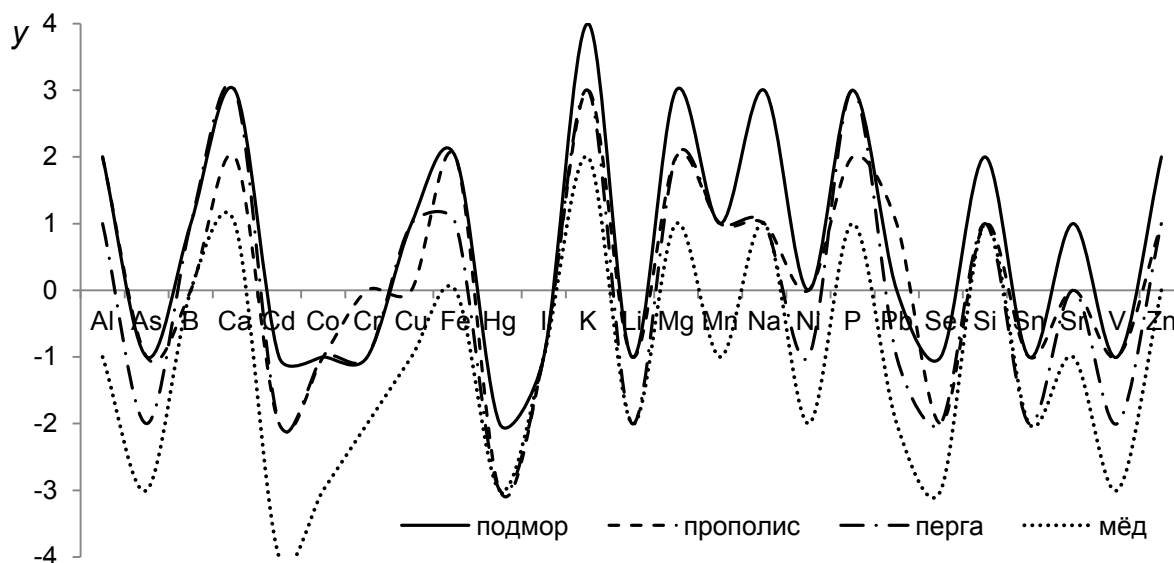


Рис. 1. Уровни содержания элементов ($n \cdot 10^y$ мг/кг) в продуктах пчеловодства

В целом можно заметить, что самые высокие уровни содержания элементов характерны для пчелиного подмора, в прополисе и перге многие элементы содержатся в концентрациях на порядок ниже, чем в телах пчёл, а в мёде – ещё на один порядок ниже, чем в перге и прополисе. Такая закономерность прослеживается для большинства макроэлементов (K, Ca, Mg, P) и некоторых микроэлементов (Fe, Cu, Zn, Ni, V, Se). Содержание ещё одного макроэлемента – Na – снижается на два порядка в перге, прополисе и мёде по сравнению с подмором. Весьма интересное наблюдение можно сделать, если рассмотреть содержание йода в продуктах пчеловодства: во всех четырёх случаях его концентрации находятся на одном уровне ($n \cdot 10^{-1}$) и отличаются только численными значениями. Сопоставимы уровни содержания Mn, Co, Al, Li и Sn в подморе, прополисе и перге, однако в мёде концентрация Mn, Co и Al снижается почти в 1000 раз, Li и Sn – в 100 раз. Концентрации Si и B не снижаются в мёде, а находятся на том же уровне, что в перге и прополисе, но это на порядок ниже, чем в пчелином подморе.

Отдельно необходимо сказать о содержании токсичных элементов – Pb, Cd, Hg, Cr и As. Достаточно высокие концентрации свинца накапливаются в телах пчёл, ещё больше его может содержаться в прополисе (в среднем на один порядок), в перге его, как правило, накапливается меньше, а в мёде его содержание снижается в 1000 раз в сравнении с прополисом. Ту же закономерность можно проследить и для хрома. Кадмий и ртуть – ещё одни элементы-технофилы. Содержание кадмия в продуктах пчеловодства, как правило, на порядок выше, чем ртути, и только в мёде наблюдается обратное. Важно заметить, что концентрация ртути незначительно снижается в мёде и находится на том же уровне, что в прополисе и перге.

Таким образом, результаты анализа свидетельствуют в пользу того, что среди продуктов пчеловодства наиболее «чистым» продуктом является мёд, т.к. в нём содержится в десятки или даже тысячи раз меньше элементов-токсикантов, чем в перге, прополисе или подморе. В то же время, в мёде присутствуют многие эссенциальные элементы. Однако мёд нельзя рассматривать как существенный источник этих элементов, поскольку уровни их концентраций оказываются низкими (иногда значительно) по сравнению с таковыми в других продуктах пчеловодства. По этой же причине, мёд – не самый удобный индикатор для экотоксикологических исследований, поскольку определение очень низких концентраций элементов требует высокоточных методов и соответствующего дорогостоящего оборудования. К такому же выводу пришли французские исследователи на основе анализа элементного состава акациевого мёда, собранного в разных районах Франции [8].

Для более объективной оценки пригодности продуктов пчеловодства для целей экотоксикологического мониторинга рассмотрим степень варьирования содержания в них элементов с использованием коэффициента вариации (табл.). Очевидно, что чем выше степень варьирования концентрации элемента, тем более показательными будут результаты анализов для фоновых и импактных зон.

Таблица

Степень варьирования содержания элементов в продуктах пчеловодства

Коэффициент вариации	Продукты пчеловодства			
	подмор	прополис	перга	мёд
10–40%	Mg, P, Zn, K, Na	B, Ca, P, Mg, Mn, Zn, Sn	Si, Mn, Ca, As, Sr, Cd, I, Cr, V, Mg	B, Cu, Se, P, K, As, Co, Al
41–70%	As, Si, Ca, Li, Sr, Fe, Cd, B	Sr, K, Fe, Si, As, Na, Li, Co	P, B, Fe, Al, K, Na, Zn, Li, Pb	Cd, Ca, I, Mn, Si, Sr, V, Sn, Mg, Ni, Na, Li, Pb
70–100%	V, Mn, Co, Al, Se, Cu	V, Al, Cd, Se, Pb, Cu	Sn, Co, Ni, Se	Fe, Zn
более 100%	Cr, Ni, Pb, Sn, Hg, I	Cr, Ni, Hg, I	Cu, Hg	Hg, Cr

Примечание: элементы расположены в порядке увеличения численных значений коэффициентов вариации

Очевидно, что наиболее различаются по содержанию элементов образцы подмора и прополиса, в меньшей степени это справедливо для перги. Минеральный состав мёда оказывается достаточно постоянным и вариабельность концентраций подавляющего большинства элементов в нём не превышает 70%. Этот факт, вероятно, связан с низкими концентрациями элементов и особенностями процесса получения мёда пчёлами. Согласно литературным данным, мёд содержит всего 0,2% минеральных веществ [9].

Перга и прополис гораздо меньше перерабатываются пчёлами, чем мёд. Поэтому они, очевидно, лучше отражают загрязнение окружающей среды. Как видно из таблицы, в образцах подмора и прополиса сильно варьируют концентрации элементов-токсикантов –

Pb, Cr, Hg, Cd а также Ni и I. Достаточно высокий коэффициент вариации характерен для Cu, Se, Co, Mn, Al и V. Минеральный состав перги оказывается более постоянным, исключение составляют лишь Cu и Hg, коэффициенты вариации которых превышают 100%.

Заключение

Минеральный состав разных продуктов пчеловодства отличается существенно, для некоторых элементов различия могут составлять до двух и даже трёх порядков. При этом, содержание подавляющего большинства элементов в пчелином подморе является самым высоким, содержание в мёде – самым низким, а минеральный состав перги близок к минеральному составу прополиса.

Продукты пчеловодства могут служить объективными индикаторами экологического статуса многих микроэлементов (V, Mn, Co, Se, Cu, Ni, I) и элементов-токсикантов (Pb, Cr, Cd, Hg), причём наилучшими индикаторами будут пчелиный подмор и прополис.

Литература

1. Devillers J. The ecological importance of honey bees and their relevance to ecotoxicology. In: Honey Bees: Estimating the Environmental Impact of Chemicals. Taylor & Francis, London. New York, 2002. P. 1–11.
2. Celli G., Maccagnani B. Honey bees as bioindicators of environmental pollution // Bulletin of Insectology. 2003. Vol. 5. P. 137–139.
3. Bogdanov S. Contaminants of bee products // Apidologie. 2006. Vol. 37. P. 1–18
4. Кайдагоров Р.В., Симанова Е.Н. Особенности минерального состава мёда урбанизированных экосистем // Вестник Пермского университета. Серия «Биология». Вып. 2. 2011. С. 46–49.
5. Черевко Ю.А., Носовицкий П.Б. Значение минеральных элементов меда // Пчеловодство. 2000. №3.
6. Alfthan G. A micromethod for the determination of selenium in tissues and biological fluids by single-test-tube fluorimetry // Anal. Chim. Acta. 1984. Vol. 165. P. 187–194.
7. Кекина Е.Г. Факторы, влияющие на аккумуляцию йода и селена рыбами и некоторыми другими гидробионтами. Автореф. дис... канд. биол. наук. М.: 2013. 24 с.
8. Devillers J., Doré J.C., Viel C. et. al. Typology of French acacia honeys based on their concentrations in metallic and nonmetallic elements. In: Honey Bees: Estimating the Environmental Impact of Chemicals. Taylor & Francis, London. New York, 2002. P. 248–268.
9. White J. Composition of honey. In: Honey: A Comprehensive Survey. 1975. P. 157–206.

Секция 5.3. Микроэлементы в растениеводстве. Создание и применение
микроудобрений, содержащих микроэлементы

УДК: 631.4:631.81:631.95

Е.А. Карпова^{1,2}, Ю.С. Белоусова², Н.Л. Едемская²

**ВЛИЯНИЕ МОНОКОМПОНЕНТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ
СОЕДИНЕНИЯМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОЧВЕННОЕ
СОСТОЯНИЕ И НАКОПЛЕНИЕ РАСТЕНИЯМИ ДРУГИХ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ (НА ПРИМЕРЕ Zn И Cu)**

Е.А. Karpova, Yu.S. Belousova, N.L. Edemskaya

**INFLUENCE OF MONOCOMPONENT SOIL POLLUTION BY HEAVY
METAL COMPOUNDS ON SOIL STATE AND ACCUMULATION OF
OTHER HEAVY METALS BY PLANTS (BY THE EXAMPLE OF Zn AND
Cu)**

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН,

²Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

E-mail: karpova_soil@mail.ru

Аннотация. Приведены результаты двухлетнего эксперимента с загрязнением темно-серой лесной почвы сульфатами цинка и меди на уровне 5 и 25 ПДК (в расчете на элемент). Почву загрязняли в первый год исследования перед проведением вегетационного опыта с растениями ячменя *Hordeum vulgare L.* После уборки урожая сосуды с почвой сохраняли в естественных условиях и использовали в следующем вегетационном сезоне. В вариантах загрязнения почвы сульфатами цинка исследовали подвижность и накопление растениями меди. В вариантах загрязнения почвы медью – подвижность и накопление растениями цинка. Показано увеличение pH, гидролитической кислотности почвы и содержания подвижных соединений металлов при загрязнении. Загрязнение темно-серой лесной почвы сульфатами цинка от 5 до 25 ПДК или от 550 до 2750 мг/кг почвы не влияло на накопление меди зеленой массой ячменя. Загрязнение почвы сульфатами меди (от 5 до 25 ПДК или от 330 до 1650 мг/кг почвы) приводило к увеличению накопления цинка растениями ячменя.

Abstract. The results of the two-year experiment on the contamination of dark gray forest soil by sulphates of zinc and copper at 5 and 25 MPC (calculated using an element) are given. The soil was contaminated in the first year of the study before the pot experiment with plants of barley *Hordeum vulgare L.* After the harvest, the vessels with soil were kept under natural conditions and were used in the next growing season. In case of soil contamination by zinc sulphate the mobility and accumulation of copper by plants was investigated. In case of soil contamination by copper – mobility and accumulation of zinc. The increase of pH, hydrolytic acidity of soil and the content of mobile compounds of metals under the pollution is shown. Contamination of dark gray forest soil by zinc sulphates from 5 to 25 MPC or from 550 to 2750 mg/kg soil did not affect the copper accumulation green mass of barley. Contamination of soil with copper sulphate (from 5 to 25 MPC or from 330 to 1650 mg/kg of soil) resulted in higher accumulation of zinc by barley plants.

Введение

Загрязнение почвы (особенно высокоуровневое) соединениями тяжелых металлов приводит к изменению ее химических, физических и биологических свойств [1]. Такие изменения происходят и при поли-, и при монокомпонентном загрязнении почвы. Причем, загрязнение почвы соединениями одного из металлов влияет на подвижность и накопление растениями других металлов. Характер и интенсивность изменения состояния химических элементов в почве и накопления их растениями в условиях монокомпонентного загрязнения почвы будут зависеть от свойств самой почвы, исследуемого элемента, соединения металла- поллютанта, уровня загрязнения почвы, биологических особенностей растения.

Целью работы было исследование влияния загрязнения почвы сульфатами цинка (меди) на показатели кислотности почвы, а также на содержание подвижных соединений меди (цинка) в почве и накопление металлов растениями ячменя.

Методика исследования. На темно-серой лесной тяжелосуглинистой почве проводился вегетационный опыт (в 2010 и 2011 гг.). Масса почвы в сосуде – 2 кг. Металлы вносили в почву в виде растворов сульфатов меди и цинка (330 и 1650 мг/кг Cu и 550 и 2750 мг/кг Zn), моделируя загрязнение почвы на уровне 5 ПДК и 25 ПДК.

Выращивали ячмень *Hordeum vulgare L.* Через 45 суток после посева растения убирали и отбирали почвенные образцы. Сосуды с остатками почвы оставляли до следующей весны на территории вегетационного домика. Перед новым вегетационным сезоном опыт перезакладывался с сохранением вариантов.

Cu и Zn из почвы извлекали ацетатно-аммонийным буферным раствором (ААБ) с pH 4,8 (подвижные соединения) и 1М раствором HCl (кислоторастворимые формы) при соотношении почва: раствор 1:10. Растения озоляли при 450°C. Зола растворяли в 10% HCl при нагревании. Определяли металлы атомно-абсорбционным методом.

В вариантах загрязнения почвы сульфатами цинка исследовали подвижность и накопление растениями меди. В вариантах загрязнения почвы медью – подвижность и накопление растениями цинка.

Результаты и обсуждение. Агрохимическая характеристика темно-серой лесной тяжелосуглинистой почвы: $pH_{\text{сол.}}$ – 5,7; Нг – 2,7 ммоль экв/100 г почвы; $C_{\text{орг.}}$ – 3,2%; подвижные соединения P_2O_5 и K_2O – 15,5 и 9,5 мг/100 г почвы, соответственно.

В вариантах загрязнения соединениями цинка и меди в течение всего исследуемого периода (2-х лет) отмечалось увеличение показателей кислотности почвы по сравнению с контролем (рис.1). Возрастание кислотности почв при загрязнении их тяжелыми металлами было отмечено в работах [2-4]. Основными причинами увеличения кислотности считаются процессы выделения протонов при гидролизе солей металлов, обменных реакциях и реакциях комплексообразования.

В вариантах загрязнения почвы происходило изменение содержания подвижных соединений металлов, которое может быть связано с увеличением показателей кислотности загрязненной почвы (рис.2), а также с присутствием в ней избыточных количеств подвижных форм металла-поллютанта.

По данным корреляционного анализа связи между количеством подвижных форм металлов и величинами $pH_{\text{сол.}}$ установлено не было. В то же время, была выявлена положительная зависимость между величиной гидролитической кислотности почвы и содержанием подвижных соединений цинка ($r=0,73$, $\alpha=0,05$), а также меди ($r=0,69$, $\alpha=0,05$).

Выраженное увеличение количества подвижных форм металлов по сравнению с контрольным вариантом отмечено при максимальном уровне загрязнения почвы. Помимо увеличения показателей кислотности почвы в загрязненных вариантах значительно возрастает количество подвижных соединений металла-поллютанта, которые могут вытеснять другие металлы не только из состава обменных, но и более прочно связанных форм в почве, тем самым увеличивая их подвижность. Содержание подвижных соединений меди в варианте Cu5ПДК составляло в разные годы от 38 до 91 мг/кг, в варианте Cu25ПДК – от 250 до 912 мг/кг. Количество подвижных соединений цинка в варианте Zn5ПДК варьировало от 325 до 431 мг/кг, а в варианте Zn25ПДК - от 1430 до 1590 мг/кг.

При загрязнении на уровне Cu5ПДК содержание подвижных соединений цинка в почве достоверно не изменялось, что может быть связано с высокими буферными свойствами темно-серой лесной почвы в отношении металлов. В варианте Zn5ПДК только во второй сезон исследования наблюдалось достоверное увеличение количества подвижной меди по сравнению с контролем. Аналогичные зависимости были выявлены и для кислоторастворимых форм меди и цинка: достоверное увеличение соединений металлов фиксировалось только в вариантах максимального загрязнения почвы. Неоднозначное проявление увеличения количества подвижных и кислоторастворимых соединений металлов в разные сезоны в вариантах с относительно низким уровнем загрязнения (5ПДК) почвы может быть связано с тем, что фактор погодных условий в данном случае влияет

сильнее на содержание этих форм металлов, чем изменение показателей кислотности, связанное с загрязнением почвы. В работах [5] было выявлено, что содержание подвижных и кислоторастворимых соединений меди и цинка в почве подвержено колебаниям ввиду изменения погодных условий (температуры, влажности и т.д.), в связи с чем, при общем тренде, направленном на снижение количества этих форм металлов в загрязненных почвах во времени, в отдельные годы может наблюдаться и существенное увеличение значений данных показателей [5].

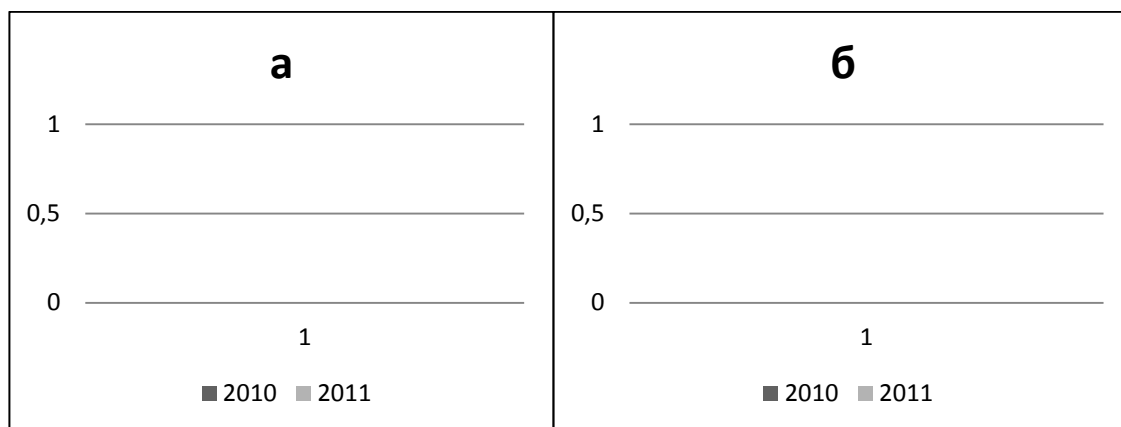


Рис.1. рНсол. (а) и гидролитическая кислотность (б) почвы (ммоль экв/100 г почвы) в вариантах опыта в 2010 и 2011гг исследования.

Концентрация металлов в растениях из опыта показана в табл. 1. В вариантах загрязнения почвы сульфатами цинка (независимо от их уровня) содержание меди в растениях ячменя достоверно не отличалось от контрольного. В данном случае, увеличение подвижных соединений меди в почве не способствовало большему накоплению металла растениями. Либо оно было компенсировано другим процессом, связанным с избыточным содержанием подвижных форм цинка в почве, которое вследствие конкурентного поглощения металлов снижало поступление меди в растения. Коэффициенты накопления (отношение концентрации металла в растении к содержанию подвижной формы металла в почве) меди были минимальными в вариантах наибольшего загрязнения почвы цинком (от 3,4 до 5,6 в зависимости от сезона). На контроле они составляли от 7,5 до 18.

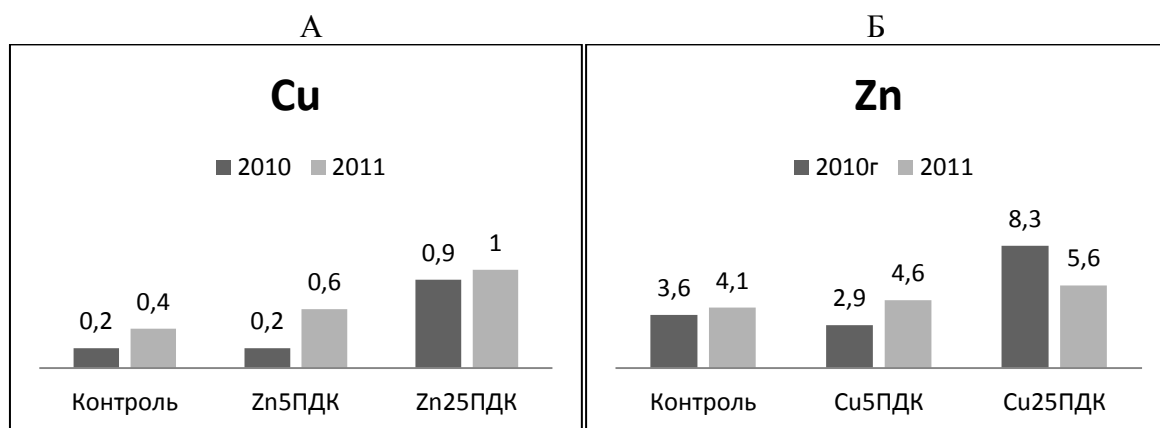


Рис.2. Содержание подвижных соединений меди (А) цинка (Б) в темно-серой лесной почве при ее загрязнении сульфатами меди (Б) и цинка (А).

При поглощении цинка растениями в вариантах загрязнения почвы сульфатами меди наблюдается другая картина. Концентрация цинка в зеленой массе ячменя значительно возрастает при увеличении уровня загрязнения почвы соединениями меди. Т.е при загрязнении темно-серой лесной почвы соединениями меди в диапазоне от 330 до 1650 мг/кг в расчете на элемент происходит усиление поглощения цинка растениями ячменя.

Подтверждают увеличение поглощения цинка растениями и рассчитанные коэффициенты накопления, которые были минимальны в контрольном варианте и варьировали в зависимости от сезона от 5,3 до 8,9. В вариантах загрязнения почвы сульфатами меди Кн цинка возрастали и составляли от 9 до 20,1.

Таблица 1

Содержание цинка и меди в растениях ячменя *Hordeum vulgare L.*

№	Вариант	Zn, мг/кг 1-й сезон	Cu, мг/кг 1-й сезон	Zn, мг/кг 2-й сезон	Cu, мг/кг 2-й сезон
1	Контроль	32,0±2,3	3,6±1,1	21,9±1,4	3,0±0,9
4	Cu 5 ПДК	39,6±5,1	9,0±3,1	44,4±7,8	7,4±1,8
7	Cu 25 ПДК	75,0±13,3	25,1±4,0	113±21,3	10,8±2,1
10	Zn 5 ПДК	470±33	5,0±2,3	395	3,0±1,0
13	Zn 25 ПДК	2000±103	5,0±3,4	670	3,4±1,3

Заключение. В результате проведенного исследования на темно-серой лесной почве было выявлено увеличение показателей почвенной кислотности при загрязнении почвы сульфатами меди и цинка на уровне 5 и 25 ПДК. Возрастание содержания подвижных соединений Cu и Zn в почве наблюдалось при уровнях ее загрязнения Zn25ПДК и Cu25 ПДК, соответственно. Загрязнение темно-серой лесной почвы сульфатами цинка от 5 до 25 ПДК или от 550 до 2750 мг/кг почвы (в расчете на элемент) не влияет на накопление меди зеленой массой ячменя *Hordeum vulgare L.* При загрязнении почвы сульфатами меди (от 5 до 25 ПДК или от 330 до 1650 мг/кг почвы) приводит к увеличению накопления цинка растениями ячменя.

Литература

1. Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия //Издательство Московского университета, 2013, 304с.
2. Минкина Т.М. Содержание ТМ в почвах нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора биологических наук. Ростов-на-Дону, 2008, 49 с.
3. Мотузова Г.В., Макарычев И.П., Петров М.И. Влияние алюминия, цинка, меди и свинца на кислотно-основные свойства водных вытяжек из почв // Почвоведение. 2013, №1. С.48-54.
4. Ginocchio R., de la Fuente L.M., Sánchez P., Bustamante E., Silva Y., Urrestarazu P.H. Effect of pH on metal bioavailability and phytotoxicity in agricultural soils spiked with acidic copper-rich mine wastes, in: Biogeochemistry of trace elements: environmental protection, remediation and human health. Beijing, Tsinghua University Press, 2007. 604-605 p.
5. Карпова Е.А., Ермаков А.А., Парубец Ю.С. Проблемы интерпретации результатов экспериментального моделирования загрязнения системы почва-растения // Теоретическая и прикладная экология. 2012, №2. С. 75-78.

**В.Ю. Берёзкин, Е.М. Коробова, Л.И. Колмыкова,
Н.В. Корсакова, Л.В. Кригман**
**ОЦЕНКА ОБЕСПЕЧЕННОСТИ ЙОДОМ АГРОЛАНДШАФТОВ
БРЯНСКОЙ ОБЛАСТИ**

**V.U. Beryozkin, E.M. Korobova, L.I. Kolmykova,
N.V. Korsakova, L.V. Krigman**
**ESTIMATION OF IODINE SUPPLY IN AGRICULTURAL LANDSCAPES
OF BRYANSK REGION**

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва. E-mail: victor76@list.ru

Аннотация. Брянская область один из регионов России, дефицитных по ряду элементов в почвах и биогеохимической пищевой цепи, включая йод. Экологическое загрязнение такой территории радиоизотопами йода может вызвать дополнительный риск негативных биологических реакций щитовидной железы (ЩЖ). Цель работы – определить влияние природного дефицита йода в сельскохозяйственных почвах и картофеле на риск негативных биологических реакций ЩЖ.

Abstract. Bryansk region is situated in the non-chernozem zone of Russia, which is characterized by a deficiency of a number of elements including iodine in soils and biogeochemical food chain. Environmental contamination by radioiodine isotopes in areas with natural iodine deficit can cause additional risk of negative reaction of the thyroid gland. The goal of this work was to estimate natural iodine level in soils of the private farms and its transfer to potato as the main local product consumed by residents for further evaluation of natural iodine contribution to the risk of the thyroid gland diseases.

Брянская область относится к нечерноземному региону, характеризующемуся дефицитом ряда элементов в почвах и биогеохимической пищевой цепи, в том числе йода, роль которого в функционировании щитовидной железы (ЩЖ) человека и животных неоспорима [2]. Загрязнение техногенными радионуклидами йода западных районов области в 1986 г. увеличило риск возникновения заболеваний щитовидной железы среди местного населения [3, 6]. Одним из главных источников йода в организме являются продукты питания, что предопределяет высокую зависимость здоровья населения, живущего простым сельскохозяйственным трудом и питающегося продуктами местного производства, от уровня содержания йода в почвах агроландшафтов. С 2007 по 2013 г. проводилось исследование содержания йода в почвах личных подсобных хозяйств (ЛПХ) Брянской области и некоторых сельскохозяйственных культурах (в основном в картофеле), как в зоне радиоактивного загрязнения радиоизотопами йода после аварии на ЧАЭС, так и за ее пределами в районах с предположительно разной обеспеченностью почвенного покрова стабильным йодом. Целью исследования было выявить объективные риски жизни и здоровью населения Брянской области, употребляющего в пищу картофель, выращенный в йододефицитных районах, подвергшихся радиоактивному загрязнению.

Разнообразный почвенный покров Брянской области (подзолистые, дерново-подзолистые, дерново-карбонатные, дерново-глеевые, болотные, серые лесные почвы, чернозёмы) [1] позволяет предполагать наличие контрастных районов по содержанию йода в почвах и в соответствующих им продуктах питания. Принципиальная возможность пространственной оценки йодного статуса территорий, загрязненных радиоактивными изотопами, на основе сочетания экспериментальных данных по содержанию йода в почвах, почвенных карт и картометрических расчетов была доказана ранее [3].

Исследования, проводившиеся ранее при участии авторов (экспедиции лаборатории биогеохимии окружающей среды ГЕОХИ РАН и Брянского клинико-диагностического центра, по грантам РФФИ 07-05-912 и 10-05-01148) с 2007 по 2012 гг. выявили высокую дифференциацию йода в почвенном покрове Брянской области в связи со сменой типов почв и их гранулометрического состава. Подобная неоднородность изначально

обусловлена ландшафтной структурой исследуемой территории: сочетанием литологических, геохимических и климатических факторов.

Анализ первых результатов изучения распределения йода в почвах и природных водах Брянской области показал существование различной обеспеченности этим элементом геохимически контрастных ландшафтов [4].

Новым этапом исследований 2013 – 2014 гг. стала попытка выявить различие в распространении и миграции йода в системе почва-картофель в агроландшафтах, сформировавшихся на геохимически контрастных породах.

Методы исследования: Для выполнения поставленной задачи, полевой отбор проводился в одном или нескольких хозяйствах сельских населённых пунктов Брянской области, по которым имелись сведения о заболеваемости ЩЖ среди местного населения (рис. 1). В личном подсобном хозяйстве на картофельном поле закладывалась тестовая площадка размером 10 м × 15 м. Было опробовано несколько схем отбора проб: 1) методом конверта в 5 точках; 2) в трех точках по диагонали площадки (одна – в центре и две по противоположным углам); 3) в центре площадки. При этом учитывался наклон площадки, наличие или отсутствие удобрений в период посевной (по всем полю или местами) и другие факторы, могущие повлиять на содержание йода в почвах.

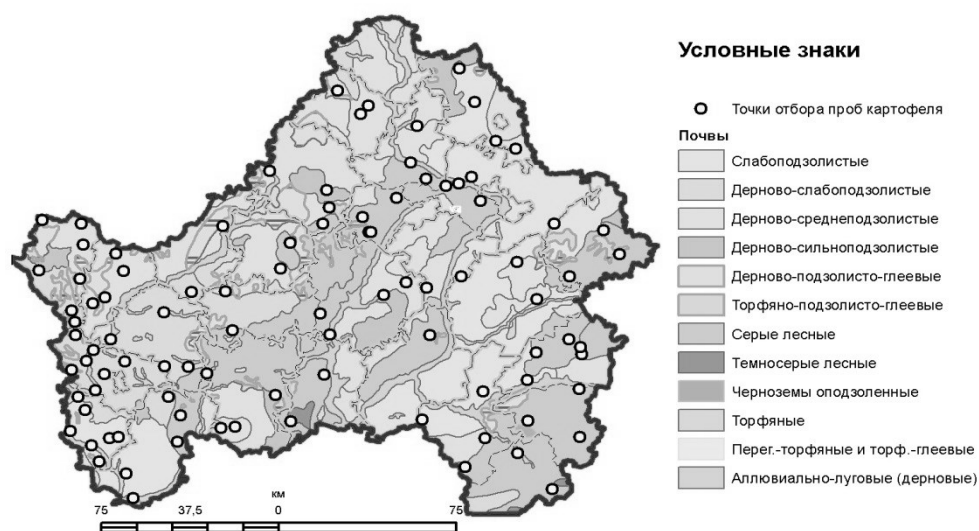


Рис. 1 Карта фактического материала 2007-2013 гг.

Отбор почв проводился ручным буром без нарушения почвы из верхнего слоя мощностью 20 см с последующим послойным разделением на два интервала глубин: 0-10 см и 10-20 см. В полевой сезон 2009 г. проводился отбор средней пробы почв 0-20 см. Предварительно на месте установки бура производилось измерение мощности дозы (дозиметр MIRA) и активности радиоцезия (полевой гамма-спектрометр Violinist III, США) и фотофиксация точки пробоотбора.

Картофель отбирался непосредственно в месте отбора почвенной пробы. Пробы почвы помещались в полиэтиленовый пакет, картофеля – в бумажный и доставлялись в лабораторию. Содержание йода в почвах и растениях определялось кинетическим роданидно-нитритным методом [5]. Статистическая обработка первичных данных проводилась в программе MS Excel. В работе использовались данные исследования почвенных проб и овощей, отобранных в летний период 2007-2013 гг. В результате обработки данных получены статистические характеристики по трём геохимически контрастным группам агроландшафтов.

Результаты исследований: Исследования 2007 г. показали значительно меньшую вариабельность содержания йода в свёкле (5-100 мкг/кг) и моркови (9-40 мкг/кг), по сравнению с сопряжённо отобранным картофелем (13-249 мкг/кг), что явилось

дополнительным аргументом в пользу выбора картофеля как основного объекта для дальнейших исследований обеспеченности йодом почв и сельхозпродукции в агроландшафтах в 2008-2013 гг.

Всего в настоящее время проанализировано 112 проб картофеля, отобранных в 109 населённых пунктах. В почвах содержание йода определено в 62 пробах в слое 0-20 см, а в 50-ти пробах йод определён в верхнем (0-10 см) и нижнем (10-20 см) слоях пахотного горизонта. Предположив, что содержание йода будет меняться, в первую очередь, за счёт различия почвенно-геохимических условий, базу данных разбили на три выборки: автоморфные агроландшафты сформировавшиеся на серых лесных почвах (табл. 1), автоморфные агроландшафты на дерново-подзолистых почвах (табл. 2) и агроландшафты, занимающие подчиненное положение, на дерново-подзолисто-глеевых и др. почвах (табл. 3).

Полученные данные подтвердили низкую обеспеченность агроландшафтов Брянской области стабильным йодом. Наиболее высокие медианные значения йода, как и ожидалось, были обнаружены в агроландшафтах на серых лесных почвах, как в почве (1,01 мг/кг на 20 см), так и в картофеле (35,35 мкг/кг). При этом обращает на себя внимание большой разброс его содержания в картофеле на подзолисто-глеевых почвах.

Таблица 1

Основные статистические показатели содержания йода в почвах и картофеле агроландшафтов Брянской области на серых лесных почвах (Н+-Са класс водной миграции*)

Статистические параметры	Йод в картофеле, мкг/кг	Йод в почве 0-20 см, мг/кг	Йод в почве 0-10 см, мг/кг	Йод в почве 10-20 см, мг/кг
число	26	17	9	8
минимум	5,5	0,2	0,9	0,6
максимум	94,8	7,5	2,4	2,1
среднее	39,7	1,6	1,7	1,5
ст. отклонение	23,9	1,8	0,5	0,5
медиана	35,3	1	1,6	1,7

*по А.И. Перельману (1975)

По-видимому, это может быть объяснено влиянием не учтённых в данной выборке факторов (сорт картофеля, количество вносимых органических удобрений, особенности вспашки и пр.).

Таблица 2

Основные статистические показатели содержания йода в почвах и картофеле агроландшафтов Брянской области на дерново-подзолистых почвах (Н+ класс водной миграции)

	Йод в картофеле, мкг/кг	Йод в почве 20 см, мг/кг	Йод в почве 0-10 см, мг/кг	Йод в почве 10-20 см, мг/кг
число	50	27	23	23
минимум	3,3	0,2	0,5	0,3
максимум	203,3	1,9	3,6	3,8
среднее	39,8	0,9	1,1	1
ст. отклонение	32,9	0,4	0,6	0,7
медиана	32,4	0,9	1	0,9

Максимальное содержание йода ожидаемо наблюдалось в верхнем 10-сантиметровом слое почвы, вне зависимости от её типа и природного ландшафта. Исключения, фиксировавшиеся в нескольких точках (Верхополье, Перетин и т.д.), могут быть объяснены механической обработкой почв агроландшафтов, подчас меняющей верхние и нижние горизонты местами, или перемешивающей их.

Чёткой зависимости между содержанием йода в почвах и картофеле выявить не удалось. Значимая корреляция установлена между содержанием йода в картофеле и 0-20 см слое почв в случае его культивирования в полугидроморфных условиях ($R_{0,05}=0,45$, $n=16$).

Таблица 3

Основные статистические показатели содержания йода в почвах и картофеле агроландшафтов Брянской области на дерново-подзолисто-глеевых почвах (Н+-Fe класс водной миграции)

	Йод в картофеле, мкг/кг	Йод в почве 0- 20 см, мг/кг	Йод в почве 0-10 см, мг/кг	Йод в почве 10-20 см, мг/кг
число	31	16	15	15
минимум	2,9	0,4	0,3	0,3
максимум	197	2,7	2,8	2,2
среднее	35,3	1,1	0,9	0,9
ст. отклонение	37,2	0,7	0,7	0,5
медиана	25,9	0,9	0,7	0,8

Таким образом, подтверждена низкая обеспеченность йодом почв агроландшафтов и произведенного на них картофеля. Наблюдавшийся разброс значений йода в почвах и картофеле не может быть объяснён только сменой типов почв и классом водной миграции, но требует более глубокого и детального исследования.

Литература

1. Воробьев Г.Т. Почвы Брянской области: (Генезис, свойства, распространение) / Брянский проект. – изыскат. Центр химизации и радиологии с/х «Агрохимрадиология». – Брянск, 1993. – 160 с.
2. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. 299 с.
3. Коробова Е.М., Кувылин А.И. Природные биогеохимические провинции с низким содержанием йода как районы дополнительного экологического риска в зонах воздействия аварии на Чернобыльской АЭС. // Материалы V биогеохимических чтений «Биогеохимическая индикация аномалий». Москва, Наука, 2004, с. 156-167.
4. Коробова Е.М., Данилова В.Н., Корсакова Н.В., Хушвахтова С.Д., Березкин В.Ю., Кригман Л.В. Первые результаты изучения геохимической контрастности распределения йода и селена в ландшафтах на примере Брянской области. Вестник ОНЗ РАН, том. 3, Специальный выпуск, 2011. NZ6044, doi:10.2205/2011NZ000174
5. Проскурякова Г.Ф., Никитина О.Н. Ускоренный вариант кинетического роданидно-нитритного метода определения микроколичеств йода в биологических объектах. Агрохимия, 1976, 7. С. 140-143.
6. Shakhtarin V.V., Tsyb A.F., Stepanenko V.F., Orlov M.Y., Kopecky A.J., and S. Davis. Iodine deficiency, radiation dose, and the risk of thyroid cancer among children and adolescents in the Bryansk region of Russia following the Chernobyl power station accident. International Journal of Epidemiology, 2003, 32, pp. 584-591.

Т.М. Середин, Л.И. Герасимова, А.Ф. Агафонов, Л.В. Кривенков
ОЦЕНКА И ВЫДЕЛЕНИЕ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА ЧЕСНОКА
ОЗИМОГО (*ALLIUM SATIVUM* L.) ПО УРОВНЮ НАКОПЛЕНИЯ
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

T.M. Seredin, L.I. Gerasimova, A.F. Agafonov, L.V. Krivenkov
EVALUATION AND SELECTION OF REFERENCE MATERIAL OF
WINTER GARLIC (*ALLIUM SATIVUM* L.) BY TRACE ELEMENTS
ACCUMULATION

ФГБНУ Всероссийский институт селекции и семеноводства овощных культур

E-mail: vniissok@mail.ru, tima-seredin@rambler.ru

Аннотация. Проведена оценка, установлены сортовые различия в уровнях накопления трёх макро- и трёх микроэлементов восьми сортов и пяти коллекционных образцов чеснока озимого. Выявлено, что помимо высокого содержания калия, кальция и фосфора, чеснок является также активным накопителем цинка и железа и служит хорошим источником минеральных веществ для организма человека.

Abstract. The evaluation is carried out, the varietal differences in accumulation of three macro - and three micronutrients by eight cultivars and five collectible samples of winter garlic were specified. It was revealed that in addition to high content of potassium, calcium and phosphorus, garlic also accumulates zinc and iron and it is a good source of mineral substances for human body.

Чеснок озимый (*Allium sativum* L.) – ценнейшая во всех отношениях овощная культура семейства *Alliaceae*. По химическому составу чеснок богаче лука репчатого: в нём больше углеводов, азотистых веществ, минеральных солей и микроэлементов. У чеснока озимого высокое по сравнению с другими растениями рода *Allium* L. содержание сухого вещества в луковицах до 40%, сырого белка 6-8%, содержание сахаров достигает 40-45%. Он содержит более 200 активных компонентов, в его состав входят белки, сахара, инулин, клетчатка, эфирные масла, аллицин, макроэлементы (калий, кальций, фосфор, натрий, магний) и микроэлементы (марганец, цинк, железо, алюминий, бор, кремний, ванадий, литий), витамин С, фитонциды, пектиновые вещества, органические кислоты. Белки чеснока содержат 17 аминокислот, восемь из которых относятся к классу незаменимых. Чеснок озимый является активным накопителем селена и германия, благодаря этим полезным элементам обеспечивается бактерицидное свойство чеснока, также это широко используется в пищевой и фармацевтической промышленности для изготовления чеснока сушёного гранулированного, маринованного и пасты [1].

Среди различных элементов йод, железо, цинк и селен привлекают особое внимание в связи с распространённостью географических регионов, где наблюдается их дефицит [2].

Исследования проводили в полевых условиях Московской области на базе ОПБ ВНИИССОК в лаборатории селекции и семеноводства луковых культур в 2013-2014 гг. на восьми сортах и пяти коллекционных образцах чеснока озимого: Богатырь, Демидов, Заокский, Одинцовский Юбилейный, Поднебесный, Репликант, Сармат, Стрелец; К-765, К-768, К-772, К-778 и К-780. Луковицы выращивали на дерново-подзолистой, тяжелосуглинистой почве с содержанием гумуса 2,5-3,2% по Тюрину. Объёмная масса почвы в слое 0-20 см составляет 1,05 г/м³, полная влагоёмкость – 119 мм. Исследования по определению микроэлементов в луковицах чеснока озимого проводили в ООО «МИКРОНУТРИЕНТЫ». Методы анализа: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Аппаратура: Квадрупольный масс-спектрометр Nexion 300 D (Perkin Elmer, США); атомно-эмиссионный спектрометр Optima 2000 DV (Perkin Elmer, США). Уровни потребления элементов чеснока озимого рассчитывали, используя показатель сухого вещества в луковицах.

Секция 5. Микроэлементы в медицине, животноводстве, растениеводстве

Сорта и коллекционные образцы чеснока озимого, изучаемые нами, обладают различной способностью накапливать в своих органах определенные химические элементы.

На основании проведенных нами исследований по шести элементам в экосистемах с обычным антропогенным воздействием установлено, что химические элементы могут накапливаться в вегетативных органах чеснока озимого в различных концентрациях (табл. 1). Изучаемые элементы по степени концентрации в растениях чеснока озимого размещаются, в среднем, в следующий ряд в порядке убывания: $K > Mg > Ca > Fe > Zn > Al$.

Элементные ряды по сортам и коллекционным образцам *Allium sativum* L. имеют свои особенности (табл. 1-2).

Таблица 1

Содержание макроэлементов в луковицах чеснока озимого в условиях Московской области, 2013-2014 гг.

Сортообразец	мг/кг сухой массы		
	Ca	P	K
Богатырь	195,26±52,1	150,35±17,2	465,5±12,2
Заокский st	216,88±28,3	134,5±15,6	475,6±47,3
Репликант	219,82±27,1	146,2±15,8	461,4±50,6
Поднебесный	200,8±32,1	140,9±17,9	422,05±27,5
Одинцовский Юбилейный	228,3±31,3	144,9±16,2	418,95±37,1
Демидов	194,65±36,2	153,91±15,2	445,85±26,1
Сармат	207,75±29,2	158,75±15,6	436,2±26,3
Стрелец	157,2±17,4	149,6±14,3	429,2±29,7
К-765	179,7±17,4	158,9±14,1	464,6±31,1
К-768	173,7±21,3	138,4±10,4	449,1±28,3
К-772	164,5±17,8	170,5±19,7	469,4±33,5
К-778	176,05±34,1	159,25±12,6	467,85±24,7
К-780	151,17±18,4	156,05±17,4	461,05±31,2

Наибольшей независимостью от происхождения образца обладают макроэлементы (K, Ca, P), занимающие первые ранги по уровню содержания их в овощной продукции чеснока озимого: калия всегда в культуре больше, чем кальция, а кальция больше, чем железа и т.д.

Лидером по содержанию кальция является сорт Одинцовский Юбилейный, минимальное накопление было отмечено у сорта Стрелец и образца 780 (табл. 1). Диапазон варьирования содержания калия составил от 151,1 до 228,3 мг/кг сухой массы.

Активным накопителем калия является сорт Заокский (селекция ВНИИССОК). Минимальное содержание элемента отмечалось у сорта Одинцовский Юбилейный. Для селекции на высокое содержание калия и фосфора выделяется образец К-772.

Содержание основных микроэлементов в луковицах изучаемых образцов чеснока озимого при выращивании в условиях Московской области находилось в пределах ПДК, тем не менее, по накоплению отдельных микроэлементов различия между образцами были существенны (табл. 2).

Так, по накоплению железа образцы 778 и 780 превышают стандарт в среднем на 40%; сорта Репликант и Одинцовский Юбилейный – на 10%. Остальные шесть сортов находятся на уровне стандарта и содержат в своём составе менее 13 мг железа на 1 кг сухой массы.

Сорт Заокский отличается наиболее низким уровнем накопления цинка (табл. 2).

Содержание микроэлементов в товарной продукции чеснока озимого в условиях Московской области, 2013-2014 гг., мг/кг сухой массы

Сортообразец	Fe	Zn	Al
Богатырь	12,75±4,1	6,7±1,3	1,62±0,59
Заокский st	10,81±3,1	4,7±0,9	2,04±0,33
Репликант	14,09±2,7	5,7±0,93	3,14±0,3
Поднебесный	12,21±3,7	6,0±0,8	2,43±0,8
Одинцовский Юбилейный	15,12±3,2	6,0±0,8	3,69±0,38
Демидов	12,9±4,1	5,6±0,7	1,45±0,17
Сармат	12,94±3,2	5,8±0,6	1,74±0,18
Стрелец	13,8±1,2	7,5±0,8	0,91±0,004
К-765	17,48±2,1	9,91±1,31	0,92±0,003
К-768	16,6±2,1	6,45±0,5	0,96±0,07
К-772	13,7±2,4	9,54±1,77	0,77±0,03
К-778	17,87±2,1	6,2±0,5	1,76±0,25
К-780	17,25±3,1	8,1±1,3	2,6±0,1

Среднее содержание элемента в луковичах других образцов (кроме сорта Демидов) было достоверно выше, чем у стандарта, на 21-72%. При этом отмечается, что уровень накопления цинка у чеснока озимого зависит от погодных условий.

Активными аккумуляторами алюминия (>3 мг/кг сырой массы) являются сорта Репликант и Одинцовский Юбилейный, у которых проявилась сортовая реакция по накоплению элемента на изменение погодных условий. В более влажном 2013 году в луковичах этих сортов содержание алюминия было в пять раз больше по сравнению с условиями засушливого 2014 года.

Таким образом, в результате изучения восьми сортов и пяти коллекционных образцов чеснока озимого выделен один образец К-772 по высокому содержанию калия и фосфора. Высоким содержанием кальция выделяется сорт Одинцовский Юбилейный.

Литература

1. Пивоваров В.Ф. Овощи России // ФГБНУ ВНИИССОК.-М., 2006. – 384 с.
2. Голубкина Н.А., Сирота С.М., Пивоваров В.Ф., Яшин А.Я., Яшин Я.И. Биологически активные соединения овощей / ВНИИССОК. – М.: Изд-во ВНИИССОК, 2010 – 200 с.

Г.А. Соколов, М.В. Рак, С.И. Коврик, Н.Н. Бамбалов
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ
ГУМИНОВЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТНЫХ УДОБРЕНИЙ «ЭЛЕГУМ»

G.A. Sokolov, M.V. Rak, S.I. Kovrik, N.N. Bambalov
EFFICACY OF LIQUID COMPLEX HUMIC MICROELEMENT
FERTILIZER «ELEGUM»

Государственное научное учреждение «Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси», 220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 10,

Тел. (017) 267-26-32; Факс: (017) 267-24-13; E-mail: agrico@ecology.basnet.by

Республиканское унитарное предприятие «Институт почвоведения и агрохимии», 220108, г. Минск, ул. Казинца, 62, Тел. (17) 212-08-21; Факс (17) 212-04-02; E-mail: brissagro@biz.by

Аннотация. В Институте природопользования разработаны высококонцентрированные жидкие комплексные микроэлементные удобрения «ЭлеГум» на основе гуминовых веществ торфа, которые содержат не только биологически активные вещества, но и обеспечивают растения необходимыми для питания микроэлементами. Проведенные исследования показали, что применение комплексных гуминовых микроэлементных удобрений «ЭлеГум» на посевах сельскохозяйственных культур в соответствии с биологическими потребностями растений и учетом обеспеченности почвы подвижными формами микроэлементов способствует повышению урожайности и улучшению качества зерновых культур и сахарной свеклы. Так, прибавка зерна озимой пшеницы достигает 8,8 ц/га, зеленой массы кукурузы 85 ц/га, зерна кукурузы 20,6 ц/га и сахарной свеклы до 38 ц/га.

Abstract. Based on peat humic substances, a highly concentrated liquid complex microelement fertilizers «EleGum» were developed in the Institute for Nature Management. They contain biologically active substances and provide the plants also with required trace elements. Field studies have shown that the use of complex humic fertilizers with microelements «EleGum» for agricultural crops in accordance with biological needs of plants and the level of trace elements content in soil increase the yield and improve the quality of cereals and sugar beet production. For instance, the extra yield of winter wheat grain reaches 0,88 t/ha, maize green mass - 8,5 t/ha, maize grain -2,0 t/ha and sugar beet - 3,8 t/ha.

Подавляющая доля площади пашни в Республике Беларусь характеризуется недостаточным для получения высоких урожаев сельскохозяйственных культур содержанием основных микроэлементов. В условиях дерново-подзолистых почв республики самыми значимыми микроэлементами для озимой пшеницы являются медь и марганец, для кукурузы – цинк. Они участвуют в образовании или активируют действие ферментов, витаминов, регулируют обмен веществ и многие другие процессы, влияющие на рост, развитие, размножение, продуктивность и качество растений [1]. В удобрении микроэлементы должны находиться в биологически доступной форме, способной легко усваиваться растениями, поэтому применение неорганических солей металлов часто оказывается недостаточно эффективным [1, 2]. Наиболее высокие результаты достигаются при использовании жидких форм удобрений, содержащих биологически активные гуминовые вещества и микроэлементы [3-5].

Применение гуминовых веществ, как в традиционном, так и в биологическом земледелии способствует регулированию процессов роста растений. Оно положительно влияет на усвоение питательных веществ, стимулируя процессы дыхания, синтез белков и углеводов [6, 7]. Однако при использовании только гуминовых веществ растения недополучают микроэлементы. Поэтому применение удобрений, содержащих совместно микроэлементы в хелатной форме и биологически активные гуминовые вещества, представляется наиболее эффективным полифункциональным средством повышения урожайности и качества растениеводческой продукции.

В Институте природопользования разработаны высококонцентрированные жидкие комплексные микроэлементные удобрения «ЭлеГум» на основе гуминовых веществ торфа,

в состав которых входит гуминовый препарат (ГП) – 10 г/л и соответствующие микроэлементы, так, «ЭлеГум-Медь» содержал Cu^{2+} – 50 г/л; «ЭлеГум-Цинк» – Zn^{2+} – 50 г/л, «ЭлеГум-Марганец» – Mn^{2+} – 50 г/л, «ЭлеГум-Бор-Марганец» – BO_3^{3-} и Mn^{2+} по 50 г/л, «ЭлеГум-Бор-Медь» – BO_3^{3-} и Cu^{2+} по 50 г/л [3, 4].

Полевые опыты по изучению эффективности проводились с озимой пшеницей (сорт Кубус), кукурузой (гибрид Дельфин) и сахарной свеклой (сорта Авиа и Берни) в Минском, Узденском и Несвижском районах на дерново-подзолистых почвах [5, 7]. Перед обработкой растений 1 л микроэлементных удобрений «ЭлеГум» растворяли в 200 л воды и производили некорневую обработку посевов с расходом рабочего раствора 200 л/га. Эффективность проверялась на фоне минеральных удобрений $\text{N}_{150}\text{P}_{70}\text{K}_{140}$. Опыты закладывались по методу рендомизированных блоков [9] с четырехкратной повторностью.

Как видно из представленных в табл. 1 данных, наиболее эффективно использование ГП и жидких гуминовых микроэлементных удобрений «ЭлеГум» для некорневой обработки озимой пшеницы в период кущения растений весной и в фазу выхода в трубку. При этом прибавки от внесения одного ГП составили в фазе кущения 4,5 ц/га и в фазе выхода в трубку – 3,2 ц/га, а от внесения «ЭлеГум» в фазе кущения 5,6-8,8 ц/га, в фазе выхода в трубку 4,5-7,9 ц/га. При обработке озимой пшеницы ГП и «ЭлеГум» в начале колошения сохраняется лишь тенденция к росту урожайности зерна, поскольку полученные прибавки зерна в размере 1,0-2,4 ц/га являются статистически недостоверными.

Таблица 1

Влияние жидких гуминовых микроэлементных удобрений «ЭлеГум» на среднюю урожайность зерна озимой пшеницы, ц/га

Варианты	Сроки некорневых подкормок					
	кущение		выход в трубку		начало колошения	
	урожайность	прибавка	урожайность	прибавка	урожайность	прибавка
$\text{N}_{150}\text{P}_{70}\text{K}_{140}$ – фон	59,0	–	59,0	–	59,0	–
Фон +ГП	63,5	4,5	62,2	3,2	60,0	1,0
Фон + «ЭлеГум-Медь»	64,6	5,6	64,2	5,2	60,0	1,0
Фон + «ЭлеГум-Марганец»	65,6	6,6	63,5	4,5	60,7	1,7
Фон + «ЭлеГум-Медь»+«ЭлеГум-Марганец»	67,8	8,8	66,9	7,9	61,4	2,4

Применение ГП и всех видов жидких гуминовых микроэлементных удобрений «ЭлеГум» способствовало росту содержания белка и клейковины в зерне озимой пшеницы (табл. 2). При этом максимальный прирост содержания белка и клейковины получен при обработке ГП в начале колошения, хотя и при использовании ГП в более ранние сроки наблюдается улучшение качества зерна. Некорневые подкормки посевов пшеницы жидкими гуминовыми микроэлементными удобрениями «ЭлеГум» по вариантам опыта способствовали повышению содержания белка с 0,5 до 0,8 %, клейковины с 2,4 до 4,2 %. В среднем по срокам внесения удобрений содержание белка и клейковины в зерне в большей мере увеличивалось в начале колошения при применении ГП и всех видов жидких гуминовых микроэлементных удобрений «ЭлеГум».

Клейковина – главная составная часть белка, определяющая качество муки и выпекаемого хлеба. От нее зависит формоустойчивость хлеба, его объем и пористость. Количественно эта способность характеризуется отношением содержания клейковины к содержанию белка, которое при оптимальных условиях питания растений у пшеницы может достигать результата – 2,5.

Таблица 2

Влияние жидких гуминовых микроэлементных удобрений «ЭлеГум» на качество зерна озимой пшеницы

Варианты	Сроки некорневых подкормок					
	кущение		выход в трубку		начало колошения	
	белок, %	клейковина, %	белок, %	клейковина, %	белок, %	клейковина, %
N ₁₅₀ P ₇₀ K ₁₄₀ – фон	11,3	27,4	11,3	27,4	11,3	27,4
Фон +ГП	11,4	28,8	11,5	28,0	12,2	29,6
Фон + «ЭлеГум-Медь»	11,4	32,2	11,5	30,0	11,8	35,6
Фон + «ЭлеГум-Марганец»	11,8	28,5	11,5	28,2	11,8	29,7
Фон + «ЭлеГум-Медь»+«ЭлеГум-Марганец»	11,9	32,9	11,8	33,7	12,1	33,8

В наших опытах на лучшем варианте «ЭлеГум-Медь» содержание клейковины составляло 35,6 % при некорневой обработке в фазе «начало колошения». В среднем по срокам внесения удобрений содержание белка и клейковины в зерне в большей мере увеличивалось в начале колошения. Поэтому обработка растений в этот период развития растений вполне оправдана. При этом значительно увеличивается способность белкового комплекса к формированию клейковины. По результатам наших исследований клейковинообразующая способность белкового комплекса изменялась от 2,42 на контроле до 2,79 в варианте «ЭлеГум-Медь»+«ЭлеГум-Марганец».

Результаты исследований показали, что некорневые подкормки кукурузы жидкими гуминовыми микроэлементными удобрениями «ЭлеГум-Цинк», «ЭлеГум-Медь», «ЭлеГум-Марганец» способствовали повышению урожайности зеленой массы и зерна кукурузы.

В фоновом варианте урожайность зеленой массы и зерна кукурузы в среднем за два года исследований составила 565 и 99,8 ц/га соответственно. Благодаря применению исследуемых удобрений урожайность зеленой массы увеличилась на 25-85 ц/га, а зерна на 10,0-20,6 ц/га (табл. 3, 4). Следует отметить то, что применение гуминовых микроэлементных удобрений «ЭлеГум-Цинк», «ЭлеГум-Медь», «ЭлеГум-Марганец» при возделывании кукурузы не влияло на содержание нитратов в зеленой массе, которое не превышало установленной предельно допустимой концентрации.

Таблица 3

Влияние гуминовых микроэлементных удобрений «ЭлеГум» на среднюю урожайность зеленой массы кукурузы

Варианты	Урожайность зеленой массы, ц/га	Прибавка к фону, ц/га	Содержание нитратов в зеленой массе кукурузы, мг/кг
Навоз 50 т/га+ N ₁₈₀ P ₉₀ K ₁₈₀ - фон	565	–	168 - 355
Фон + «ЭлеГум-Цинк»	650	85	89 - 305
Фон + «ЭлеГум-Медь»	590	25	120 - 308
Фон + «ЭлеГум-Марганец»	592	27	310 - 390
НСР ₀₅	14,5		

Внесение жидких гуминовых микроэлементных удобрений «ЭлеГум-Цинк», «ЭлеГум-Медь», «ЭлеГум-Марганец» в некорневые подкормки посевов кукурузы обеспечивало содержание микроэлементов в зеленой массе и зерне на уровне: Cu – 2,8-4,1 и 1,3-1,5 мг/кг; Zn – 13,0-15,3 и 14,2-16,7 мг/кг; Mn–23,0-28,1 и 2,1-4,0 мг/кг соответственно.

Применение исследуемых удобрений «ЭлеГум» при возделывании сахарной свеклы обеспечило прибавку до 38 ц/га при уровне урожайности 575-613 ц/га (табл. 5).

Таблица 4

Влияние гуминовых микроэлементных удобрений «ЭлеГум» на урожайность зерна кукурузы

Варианты	Средняя урожайность зерна, ц/га	Прибавка к фону, ц/га
Навоз 50 т/га + N ₁₈₀ P ₉₀ K ₁₈₀ - фон	99,8	–
Фон + «ЭлеГум-Цинк»	120,4	20,6
Фон + «ЭлеГум-Медь»	109,8	10,0
Фон + «ЭлеГум-Марганец»	110,6	10,8
НСР ₀₅	7,2	8,3

Таблица 5

Влияние жидких гуминовых микроэлементных удобрений «ЭлеГум» на урожайность корнеплодов сахарной свеклы

Варианты	Средняя урожайность зерна, ц/га	Прибавка к фону, ц/га
Навоз 50 т/га + N ₁₈₀ P ₉₀ K ₁₈₀ - фон	575	–
Фон + «ЭлеГум-Бор-Марганец»	610	35
Фон + «ЭлеГум-Бор-Медь»	613	38
НСР ₀₅		20,0

При этом наиболее эффективное воздействие оказало микроудобрение «ЭлеГум-Бор-Медь», которое при двукратной некорневой подкормке (в фазу 10-12 листьев и через 1,5 месяца после первой обработки) в дозе 1,0–3,0 л/га обеспечило наибольшую прибавку урожайности корнеплодов. При этом в среднем за два года исследований применений гуминовых микроэлементных удобрений «ЭлеГум» в некорневые подкормки сахарной свеклы повышало технологические свойства корнеплодов. В зависимости от марки и доз микроудобрений отмечалась тенденция повышения сахаристости и снижение содержания альфа-аминного азота в корнеплодах в сравнении с фоновым вариантом. Комплексным показателем влияния исследуемых удобрений на урожайность и качество корнеплодов является выход сахара. В среднем за два года исследуемые удобрения повышали выход сахара до 8,3 ц/га в сравнении с фоновым вариантом (табл. 6).

Таблица 6

Влияние жидких гуминовых микроэлементных удобрений «ЭлеГум» на технологические свойства корнеплодов сахарной свеклы

Варианты	Технологические свойства корнеплодов сахарной свеклы				Расчетный выход сахара	
	содержание сахара, %	К	Na	α-N	%	ц/га
Навоз 50 т/га + N ₁₈₀ P ₉₀ K ₁₈₀ - фон	17,4	5,7	0,12	2,05	15,1	86,2
Фон + «ЭлеГум-Бор-Марганец»	17,8	5,8	0,12	1,99	15,8	94,5
Фон + «ЭлеГум-Бор-Медь»	17,4	5,5	0,11	2,38	15,1	91,8

Таким образом, использование жидких комплексных микроэлементных удобрений «ЭлеГум» на основе гуминовых веществ торфа на посевах сельскохозяйственных культур в соответствии с биологическими потребностями растений и учетом обеспеченности почвы подвижными формами микроэлементов способствует повышению урожайности и улучшению качества озимой пшеницы, кукурузы и сахарной свеклы.

Литература

1. Полевой В. В. Физиология растений. М., 1989, 464 с.
2. Ягодин Б.А. Агрохимия. М.: Колос, 1989. 655 с.
3. Кашинская Т.Я., А.П. Гаврильчик, Г.А. Соколов, М.В. Рак, В.В. Лапа, Е.А. Жидкое комплексное гуминовое микроудобрение (варианты): пат. 16753 Респ. Беларусь, МПК С 05G3/00/ Саванец; заявитель ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси.– № а 20110588; заявл. 05.05.2011; опубл. 28.02.2013// Афіцыйны бюл./Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці.– 2013. №. 1 – С.85.
4. Коврик С.И, Бамбалов Н.Н., Соколов Г.А. Способ получения комплексного медь-цинк гуминового удобрения: пат. 16752 Респ. Беларусь, МПК С 05G3/00/; заявитель ГНУ «Институт природопользования НАН Беларуси.– а 20110695; заявл. 18.05.2011; опубл. 28.02.2013// Афіцыйны бюл./Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці.– 2013.– № 1.– С.86.
5. Рак М.В., Лапа В.В, Соколов Г.А. Применение комплексных гуминовых микроудобрений «Элегум»: Рекомендации / Ин-т природопользования и Ин-т почвоведения и агрохимии НАН Беларуси. – Минск, 2013.– 28 с.
6. Ракович В.А. , Бамбалов Н.Н., Гайдукевич О.М., Коврик С.И., Курзо Б.В., Наумова Г.В., Соколов Г.А., Томсон А.Э. Комплексное использование торфа и сапропеля в Беларуси // Мат. Второй междунар. научно-практ. конф. Проблемы изучения и использования торфяных ресурсов 18-21 авг. 2014, г. Томск, Россия 234 с.- С. 37-40.
7. Соколов Г.А., Красноберская О.Г., Симакина И.В, Гаврильчик Н.С. Научные основы использования в сельском хозяйстве торфа, сапропеля и продуктов их переработки–// Природопользование. Вып. 22.– 2012.– С. 67-81.
8. Sokolov G., Szajdak L. & Simakina I. Changes in the structure of nitrogen-containing compounds of peat-, sapropel-, and brown coal-based organic fertilizers Agronomy Research 6(1), pp.149–160, 2008.
9. Доспехов, Б.А. Методика полевого опыта. – М.: Агропромиздат, 1985. 351 с.

УДК:

Е.А. Колесникова, Н.В. Барановская, Е.В. Черненкоя
РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА
НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ *FILIPENDULA ULMARIA* (ROSACEAE)
(ЮГ СИБИРИ)

E. A. Kolesnikova, N. V. Baranovskaya, E. V. Chernenkaya
REGIONAL FEATURES OF ELEMENTAL COMPOSITION OF
ABOVEGROUND PART OF *FILIPENDULA ULMARIA* (ROSACEAE)
(SOUTHERN SIBERIA)

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: Kolesnikovaea@tpu.ru

Abstract. The paper presents the results of a comparative study of the elemental composition of *Filipendula ulmaria* growing on the territory of Tomsk oblast and other regions of Southern Siberia. The calculated concentration factors for 28 chemical elements were relative to a certain average content in the sample.

Лабазник вязолистный, или таволга вязолистная (*Filipendula ulmaria* (L.) Maxim.), – многолетнее травянистое растение из семейства розоцветных (Rosaceae), медоносное растение с широким ареалом произрастания в европейской части России и на территории Сибири [5]. Цветет в июне – июле, цветки мелкие, белые, кремовые, светло-желтые, с сильным медовым ароматом, образуют соцветие – метелку длиной от 3 до 15 см. Плоды – коричневые семянки, созревающие в конце лета. Произрастает в сырой и заболоченной местности, по берегам водоемов, на полянах смешанных лесов, склонах, пустырях [4].

Лабазник вязолистный широко используется в научной и народной медицине России и ряда европейских стран. [1].

Данный вид представляет интерес для введения в культуру в качестве лекарственного растения. Сложный биохимический состав различных его частей обусловил применение полученных из них препаратов для лечения нейроинфекций, онкологических заболеваний, снижения уровня сахара в крови. [2].

Большой теоретический и практический интерес представляет специфичность состава элементов и их количественное содержание на различных территориях, кроме того, элементный состав необходимо рассматривать, как важную составную часть лекарственных средств, полученных из растительного сырья. [3,6].

Цель работы – сравнительное исследование элементного состава, установление суммарных показателей накопления элементов в надземной части Лабазника вязолистного (*Filipendula ulmaria*) на территории Томской области и других регионов Юга Сибири.

Материалы и методы работы. Объектом исследования послужила надземная часть лабазника вязолистного. Образцы были собраны в летний период 1999–2014 гг. на территории Томской и Новосибирской областей, в Алтайском и Красноярском крае, и Республики Хакасии. В выборку входили образцы лабазника вязолистного из гербария им. П.Н. Крылова Национального исследовательского Томского государственного университета сборов с 1901 по 1994 гг. Общее количество проб составило 121.

Исследование элементного состава выполнялось после озоления образцов в муфельной печи при температуре 450 °С. Анализ образцов выполняли методом нейтронно-активационного анализа с облучением тепловыми нейтронами на исследовательском ядерном реакторе Национального исследовательского Томского политехнического университета в ядерно-геохимической лаборатории кафедры геоэкологии и геохимии, имеющей аккредитацию, под руководством с.н.с. А.Ф. Судыко.

Результаты и их обсуждение. Методом нейтронно-активационного анализа в надземной части лабазника вязолистного выявлено наличие 28 химических элементов

Секция 5. Микроэлементы в медицине, животноводстве, растениеводстве

(табл.1). Установлено, что количественное содержание химических элементов, значительно различается в зависимости от места сбора.

Таблица 1

Среднее количественное содержание элементов в золе надземной части (*Filipendula ulmaria (L.) Maxim.*), в зависимости от места сбора (n=121)

Элемент	Содержание, мк/кг				
	Томская область n=58	Алтайский край n=27	Новосибирская область n=18	Красноярский край n=12	Республика Хакасия n=6
Na	175	367	442	390	467
Ca	5258	8343	8324	8969	8768
Fe	342	1497	935	1558	1797
Co	0,3	1	0,7	1,4	1,2
Zn	53	53	82	103	76
Cr	2,1	17	5,9	22	24
Br	13	20	12	43	25
Sr	25	32	48	31	41
Ag	0,05	0,06	0,07	0,07	0,08
Ba	44	38	40	49	42
As	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
Rb	8,6	4,1	9,7	18	13
Sb	0,04	0,1	0,05	0,1	0,1
Th	0,05	0,09	0,1	0,07	0,09
U	0,06	0,2	0,1	0,2	0,2
La	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
Ce	0,5	0,5	1	0,7	0,9
Nd	0,7	0,8	0,8	1	1,1
Sm	0,04	0,06	0,07	0,05	0,06
Eu	0,008	0,005	0,009	0,007	0,009
Tb	0,008	0,009	0,04	0,007	0,01
Yb	0,02	0,02	0,03	0,01	0,04
Lu	0,003	0,003	0,003	0,004	0,005
Cs	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03
Sc	0,06	0,1	0,1	0,08	0,1
Hf	0,03	0,07	0,07	0,06	0,07
Ta	0,006	0,006	0,008	0,006	0,008
Au	0,01	0,04	0,03	0,03	0,09

Пояснение: Жирным шрифтом выделены минимальные содержания элементов.

Результаты анализа, представленные в таблице, показали, что образцы растений, собранные на территории Томской области, характеризуются более низким уровнем содержания почти всех химических элементов по сравнению с другими местами сбора. Исключение составляют бром, барий, цезий, рубидий и отдельные редкоземельные элементы. Следует отметить, что максимальные значения большинства элементов характерны для образцов сырья, собранного в Красноярском крае и Республики Хакасия. Можно предполагать хорошие индикаторные качества данного вида растения для выявления природных геохимических аномалий.

Спектр элементов, накапливающихся в лабазнике в больших концентрациях на вышеуказанных территориях хорошо демонстрирует таблица 2. Для каждого элемента был определен коэффициент концентрации (Кк) – отношение среднего содержания элемента по всей выборке к среднему содержанию элемента относительно места сбора и суммарный показатель накопления всех элементов по месту сбора ($Z_{\text{снк}}$) (табл.2).

Коэффициенты концентраций элементов в золе надземной части (*Filipendula ulmaria* (L.) Maxim.), в зависимости от места сбора

Коэффициент концентрации (Кк)	Томская область	Алтайский край	Новосибирская область	Красноярский край	Хакасия
0,1					U
0,2	Cr				
0,3					
0,4	Fe, Co, Au				
0,5		Rb			
0,6	Na, Sb, Hf, U	Eu			
0,7	Sc, Br, Th		Cr, Br, Sb	Cs, Tb, Yb	
0,8	Ca, Zn, As, Sr, Ag, Ce, Nd, Sm, Tb	Zn, Cs, Ce		Ta, Au	Cs
0,9	Cs, La, Lu, Ta	Ba, La, Tb, Ta	Ba	Sc, La, Sm, Eu	
1	Rb, Ba, Eu, Yb	Sr, Ag, Nd	Nd, Au	As, Sr, Th	Ba
1,1		As, Br, Yb, Lu	Sm, Fe, Rb, Ag, Cs, Eu, Lu	Ce	As, La, Eu, Tb, Ta
1,2		Na, Ca, Sc	Ca, Co, La, Ta	Zn, Ag, Ba, Nd	Sc, Zn, Sm
1,3		Hf, Th	Zn, As	Na, Ca, Lu, Hf	Ca, Sr, Ag, Th
1,4		Au	Sm, Hf, Th, U		Br, Ce, Nd
1,5			Na, Sc, Sr, Yb	Sb	Rb, Hf
1,6		Co			Na, Lu
1,7		Fe, Sb	Ce		
1,8		U		Fe	Sb
1,9		Cr			Co
2				Rb	Fe
2,1					Yb
2,2					
2,3				Co	
2,4				Br, U	
2,5				Cr	
2,6					Cr
2,7					
2,8					Au
4,1			Tb		
Z_{сум}	21	32	36	37	41

Расчеты показали, что коэффициенты концентрации элементов по Томской области варьируются от 0,2 до 1 и суммарный показатель равен 21, по Алтайскому краю от 0,5-1,9 (32), по Новосибирской области 0,7-4,1 (36), Красноярскому краю 0,7-2,5 (37) и по Хакасии 0,1-2,8 (41). Выявленная специфика хорошо согласуется с природно – геохимическим фоном изученных территорий.

Выводы: Таким образом, проведенные исследования элементного состава Лабазника вязолистного показали, что он накапливает богатый комплекс химических элементов,

который значительно отличается по количественному содержанию в зависимости от места сбора. Суммарные показатели концентрации значительно ниже в растениях, собранных на территориях Томской области по сравнению с другими регионами Юга Сибири.

Авторы выражают благодарность старшему лаборанту гербария П.Н. Крылова Национального исследовательского Томского государственного университета Н.В. Курбатской и старшему научному сотруднику к.б.н. биологического института Национального исследовательского Томского государственного университета М.В. Олоновой за помощь в организации отбора проб гербарного материала, а также проф., д.г.-м.н. Л.П. Рихванову за консультацию и помощь при написании статьи.

Литература

1. Атлас лекарственных растений России. М.: ВИЛАР, 2006. 352 с.
2. Гудкова Н.Ю. Некоторые вопросы вегетативного размножения лабазника вязолистного // Интродукция растений. Охрана и обогащения биологического разнообразия видов. Воронеж: Воронежский государственный университет, 2002. С. 138-139.
3. Кабата-Пендиас А. Проблемы современной биогеохимии микроэлементов. // Рос. хим. журн. 2005 Т. XLIX, №3. С. 15-19.
4. Лаптев Ю.П. Растение от А до Я. М.: Колос, 1992. 351 с.
5. Шанцер И.А. Лабазники. М.: Армада-пресс, 2001. 32 с.
6. Шилова И.В., Барановская Н.В., Суслов Н.И. Элементный состав наземной части *FILIPENDULA ULMARIA* (ROSACEAE) // Растительные ресурсы. 2012 Т.48, выпуск 1. С.78-83.

А.В. Пузанов¹, С.В. Бабошкина¹, И.А. Алексеев², А.В. Салтыков¹
ОСОБЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОГОРОДНЫХ
ПОЧВ И ОВОЩНЫХ КУЛЬТУР НАСЕЛЕННЫХ ПУНКТОВ В
РАЙОНЕ СТРОИТЕЛЬСТВА КОСМОДРОМА «ВОСТОЧНЫЙ»
(БАССЕЙН Р. ЗЕЯ, АМУРСКАЯ ОБЛАСТЬ)

A.V. Puzanov, S.V. Baboshkina, I.A. Alekseev, A.V. Saltykov
FEATURES OF THE MICROELEMENT'S CONTENT OF VEGETABLE
SOILS AND VEGETABLE CROPS OF GARDENING PLOTS NEAR THE
VOSTOCHNY COSMODROME (ZEYA R. BASIN, AMUR REGION)

¹Институт Водных и экологических проблем РАН, г. Барнаул, E-mail: svetlana@iwep.ru

²Благовещенский государственный педагогический университет, г. Благовещенск,
E-mail: alexeyev@bgpu.ru

Аннотация. Исследован химический состав огородных почв и овощных культур (моркови и картофеля) садово-огородных участков населенных пунктов, расположенных в районе строительства космодрома «Восточный». Выявлено, что содержание Cu, Zn, Ni, Pb в почвах напрямую зависит от содержания в ней гумуса. Для типоморфных элементов – Fe и Mn, установлена прямая положительная связь со значением pH среды. Более высокое содержание Zn, а также Fe и Mn обнаружено в корнеплодах моркови, тогда как в картофеле в более высоких концентрациях обнаруживаются Co, As. Исследованные овощные культуры более интенсивно поглощают эссенциальные микроэлементы Zn и Cu.

Abstract. The content, accumulation and spatial distribution of priority heavy metals and arsenic in vegetable soils and vegetable crops (carrots and potatoes) growing in the gardening plots near the Vostochny Cosmodrome is studied. It was revealed that the content of Cu, Zn, Ni, Pb in soils is directly related to the humus content. For typomorphic microelements (Fe and Mn) a direct positive relation with the soil pH was revealed. It was found that the content of Zn as well as Fe and Mn in the carrot is higher than in potatoes; the latter demonstrate higher concentration of Co and As. Both vegetables are characterized by intensive accumulation of essential micronutrients Zn and Cu.

Исследование биогеохимических особенностей природных ландшафтов территорий строящихся объектов космодромов и районов падения отделяемых частей ракет-носителей необходимо для определения в будущем уровней и типов воздействия ракетно-космической деятельности на окружающую среду и здоровье человека. По природно-климатическим условиям и антропогенной нагрузке территория строящегося космодрома «Восточный» существенно отличается от функционирующих космодромов «Байконур» и «Плесецк», что требует особых подходов при разработке программ экологического сопровождения здесь ракетно-космической деятельности.

На территории строящегося космодрома находится несколько населенных пунктов. Основу растительного питания местного населения составляют овощи, выращенные на приусадебных участках.

Цель работы – выявление закономерностей пространственного распределения и поведения микроэлементов в системе «огородные почвы-овощи» в районе строящегося космодрома «Восточный».

Территория строящегося космодрома находится между крупнейшей рекой бассейна р. Амур – рекой Зeya – и ее притоком Большая Пера. Почвенный покров природных зон в границах космодрома «Восточный» представлен подбурами, буроземами, мерзлотно-болотными и аллювиальными перегнойными почвами. Район исследования обладает существенными запасами различных полезных ископаемых.

Для эколого-биогеохимического мониторинга были выбраны семь населённых пунктов, шесть из которых расположены на р. Б. Пера. В августе 2013 г. в выбранных населенных пунктах были отобраны образцы верхнего горизонта огородных почв, а также популярные овощные культуры: корнеплоды моркови и клубни картофеля (по 3-5 точек отбора в различных частях населенного пункта). Отбор почвенных проб производили

методом конверта, образцы высушивали до воздушно-сухого состояния. Отобранные овощи предварительно мыли, очищали от кожуры, ополаскивали дистиллированной водой, высушивали. Всего было отобрано по 32 образца почв, корнеплодов моркови, клубней картофеля.

Определение общих почвенных свойств проводили стандартными методами [1]. Содержание химических элементов – Fe, Mn, Cr, V, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Pb в огородных почвах в районе космодрома Восточный определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения с регистрацией на Si(Li)-детекторе на станции элементного анализа ВЭПП-3 в Институте ядерной физики СО РАН. Ошибка определения для отдельных элементов находится в пределах 5-15 % [2]. Содержание микроэлементов в паренхиме овощей определялось на атомно-абсорбционных спектрофотометрах с пламенной и электротермической атомизацией. Использовали прибор фирмы Perkin Elmer модель HGA-600 (электротермическая атомизация с зеемановской коррекцией фона) и прибор SP-9 фирмы Pye Unicam (пламенная атомизация) в Институте Геохимии и Минералогии СО РАН. Для проверки точности аналитических методик использовали государственный стандартный образец с аттестованными значениями: СБМК-2. Деструкция органической основы растительной пробы проводилась способом сухого озоления в муфеле с последующей обработкой полученной золы набором кислот. Влажные соли растворяли в водных растворах кислот.

Для того, чтобы сравнить полученные данные с ПДК [3], содержания микроэлементов в растительной продукции в сухом веществе пересчитывали на сырое вещество, исходя из среднего содержания сухой массы в картофеле не более 20%, в моркови не более 25% и не менее 15%. Статистическую обработку результатов проводили стандартными методами [4].

В результате исследования было установлено, что огородные почвы разных населенных пунктов района строительства космодрома Восточный заметно различаются по физико-химическим свойствам. Так, содержание гумуса в них изменяется от 3,0 до 11,7%, наиболее гумусированными оказались почвы дачных участков в г. Свободный (6,6 – 11,7%), меньшим содержанием гумуса отличались почвы в г. Углегорске (4,0 – 5,8%), с. Черновка (3,0 – 7,6%), п. Глухари (4,7 – 6,5%). Наибольшее содержание физической глины обнаружено в почвах п. Шимановск и с. Малиновка, расположенных выше по течению р. Б.Пера, а наиболее легкими по гранулометрическому составу являются огородные почвы в г. Углегорск и в п. Чагоян. рН среды в изученных огородных почвах варьирует от слабокислой (5.7) до слабощелочной (7.9), самыми кислыми оказались почвы в г. Углегорске, расположенном вблизи заболоченного ручья (уровень рН почв здесь в среднем составляет 5.9 ± 0.1 , $C_v=2.6\%$), а самый высокий уровень рН почв был установлен в п. Чагоян, расположенном на р. Зeya. Содержание P_2O_5 колеблется от 23.8 - 28.9 мг/кг (г. Углегорск, низкая обеспеченность кислых почв подвижным фосфором) до 362.3 - 366.5 мг/кг (высокая обеспеченность в нейтральных почвах п. Шимановск).

По результатам нашего исследования, содержания большинства химических элементов (25), определенных рентгено-флуоресцентным методом в огородных почвах населенных пунктов Зее-Перовского междуречья, находится на уровне кларковых величин [5], за исключением Zn, а также Cu, Mn, Pb, Ni, V. Отметим, что в большинстве случаев, диапазоны содержания металлов, тем не менее, находятся в пределах уровня концентраций в поверхностном слое незагрязнённых почв разных стран [6].

Отметим, что более тяжелые по гранулометрическому составу и наиболее гумусированные почвы в г. Свободный отличаются максимальным содержанием Zn – до 420 мг/кг (262 ± 55 , $C_v=47\%$).

Содержание меди (22,7-96,1 мг/кг, в среднем $45,7 \pm 2,7$ мг/кг, $C_v=35\%$) и никеля (18,5–52,2 мг/кг, в среднем $38,3 \pm 1,5$ мг/кг, $C_v=21\%$) в изученных почвах во всех пробах превышает средние значения для парковых почв г. Благовещенска (центр Амурской

области, устье р. Зeya) [7], тогда как диапазон концентраций свинца (19,9-47,3 мг/кг) согласуется с литературными данными по Благовещенску.

Отметим, что в изученных нами огородных почвах довольно высокие концентрации были обнаружены для серебра, кадмия, и в отдельных пробах – мышьяка. Содержание мышьяка в огородных почвах населенных пунктов в районе космодрома «Восточный» как правило, не превышает ОДК для нейтральных суглинистых почв (10 мг/кг) [8]. Повышенное содержание As в почвах п. Шимановск 17,5 и 21,1 мг/кг объясняется в том числе и сравнительно более высоким содержанием в этих почвах подвижного фосфора и более тяжелым (по сравнению с почвами других населенных пунктов) гранулометрическим составом. Достоверно наименьше содержание As и подвижных фосфатов в почвах из всех исследованных населенных пунктов обнаружено в селах Малиновка (4.9 ± 0.7 мгAs/кг при 66.6 ± 21.5 мгP₂O₅/кг) и Чагоян (5.3 ± 0.7 мгAs/кг при 66.8 ± 19.9 мгP₂O₅/кг). Почвы в с. Чагоян, по сравнению с почвами других населенных пунктов, отличаются наиболее высоким уровнем рН среды (7.0 – 7.7, среднее значение 7.4 ± 0.2 , C_v=5%) – известно, что в щелочной среде мышьяк, как анионогенный элемент, может мигрировать за пределы почвенного профиля, а также быть доступным для растений [9]. Здесь же обнаружено самое высокое содержание марганца – до 2220 мг/кг (в среднем 1786 ± 136 мгMn/кг) и железа – до 3700 мгFe/кг (3420 ± 211 мгFe/кг), что объясняется также слабощелочной обстановкой, которая в данном случае способствует закреплению металлов в почвах.

Содержание большинства изученных нами микроэлементов в растительных пробах, в пересчете на сырую массу, оказалось ниже ПДК [3], за исключением цинка в двух пробах моркови в п. Черновка - 14 мгZn/кг сырой массы, что выше ПДК (10 мг/кг). Хотя в почвах этого села валовое содержание цинка не самое высокое (90-162 мг/кг), низкая степень гумусированности почв ($5.1 \pm 0.9\%$ гумуса, C_v=38%) объясняет лучшую доступность металлов для растений. Цинк, по нашим данным, занимает второе после железа место в ряду микроэлементов по их количеству в овощах. Для цинка нами отмечен самый высокий коэффициент корреляции между содержанием элемента в огородных почвах и в растениях ($r=+0.31$).

В литературе приводятся сведения о том, что способность корнеплодов накапливать тяжелые металлы выше, чем подземных побегов (клубней). В согласии с литературными источниками [10], в моркови, выращенной в населенных пунктах района строящегося космодрома «Восточный», содержание Cu (2,2 - 6,1 мг/кг сухой массы, в среднем 3.7 ± 0.2 мг/кг, C_v=28%), Zn (15-93 мг/кг сухой массы, в среднем 35 ± 6 , C_v=57%), Fe (64-164 мг/кг, в среднем 109 ± 5 мг/кг, C_v=26%) и Mn (9,8-45 мг/кг, в среднем 16.4 ± 1.5 мг/кг C_v=52%), хотя и не превышает приводимые в литературе величины [6,11,12], но заметно выше, чем в картофеле. Картофель же отличается более высоким содержанием Co и As. Наиболее высокое содержание As (до 0,36 мг/кг сухой массы) отмечено в картофеле, выращенном в п. Чагоян. Почвы в этом населенном пункте, как мы уже отмечали, отличаются сравнительно более высоким уровнем рН, что способствует более активному переводу анионогенных элементов в подвижные, доступные растениям формы, а преобладание песчаных фракций в гранулометрическом составе огородных почв п. Чагоян снижает их сорбционные свойства. Кроме того, содержание P₂O в почвах п. Чагоян всего 69 ± 20 мг₅/кг (считается, что интенсивность поглощения растениями мышьяка может увеличиваться на фоне недостатка подвижных фосфатов в почве [9]). При этом, в моркови здесь обнаружено самое низкое содержание цинка (15-18 мг/кг) (слабощелочная обстановка почв п. Чагоян не способствует повышению доступности металлов для растений).

Отметим, что в моркови населенных пунктов, расположенных наиболее высоко по течению рек, к север-северо-западу от космодрома (г. Шимановск, с. Малиновка, с. Чагоян), содержание Fe и Mn заметно ниже, чем в моркови в населенных пунктах, расположенных в среднем течении и ближе к устью – в г. Свободный (до 164 мгFe/кг сух.м.), в с. Черновка (до 42 и 45 мгMn/кг сух. М.), в г. Углегорск (в 152 мгFe/кг сух.м.) (рис. 1). Повышенное

содержание железа в овощах в п. Углегорск можно объяснить его расположением вблизи заболоченного ручья (в данной ландшафтно-биогеохимической обстановке предполагается более активное образование миграционноспособных форм железа), а также не самыми лучшими сорбционными свойствами почв – невысоким содержанием в них органического вещества (содержание гумуса составляет в них в среднем $5.2 \pm 0.6\%$, $C_v=20\%$) и фосфора (65.7 ± 39.4 мг P_2O_5 /кг, $C_v=103\%$) при их сравнительно легком гранулометрическом составе (среднее содержание физической глины $19.3 \pm 2.3\%$, $C_v=21\%$). Повышенное содержание некоторых металлов в моркови и картофеле в с. Черновка и п. Глухари (рис. 1) также объясняется сравнительно низким содержанием в почвах этих сел гумуса и физической глины, которые должны связывать металлы и переводить их в недоступные растениям формы. Овощи, выращенные в г. Шимановске, расположенном выше других по течению р. Б. Пера, отличаются наименьшим содержанием микроэлементов в овощах, что объясняется лучшей обеспеченностью почв этого населенного пункта органическим веществом и подвижным фосфором.

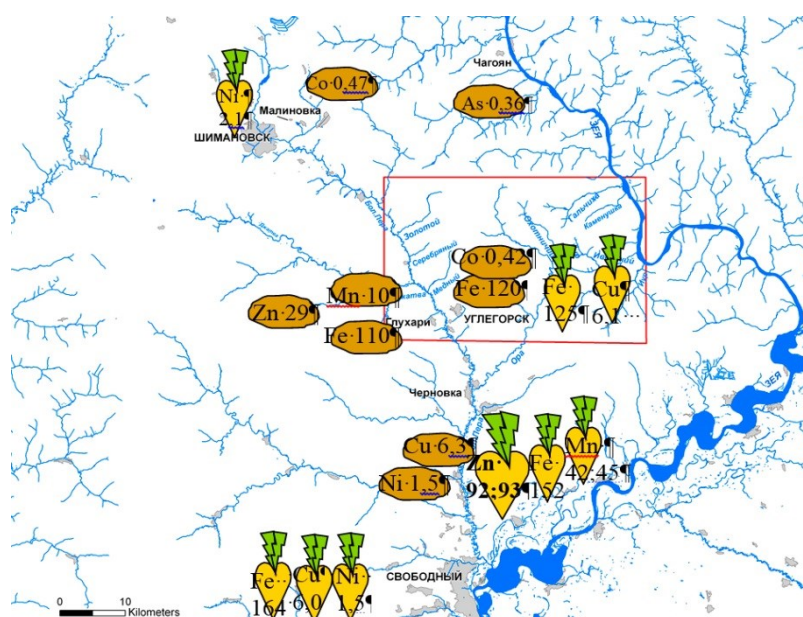


Рис. 1. Карта-схема пространственного распределения **повышенных** концентраций тяжелых металлов в пробах моркови и картофеля, выращенных на садово-огородных участках в населенных пунктах в районе строительства космодрома «Восточный» (Зее-Амурское междуречье).

Согласно полученным величинам индексов аккумуляции [6], наиболее интенсивно изученными овощами поглощаются эссенциальные микроэлементы Zn и Cu, тогда как для Fe и Mn отмечена высокая степень барьерности. Интенсивность поглощения металлов картофелем ниже, чем морковью.

Литература

1. Агрохимические методы исследования почв. М., 1975. – 656 с.
2. Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения // Журнал аналитической химии. – 1986. – Т. 41. – С. 389–401.
3. Габович, Р.Д. Припутина Л.С. Гигиенические основы охраны продуктов питания от вредных химических веществ. Киев: Здоровья, 1987. 248 с.
4. Лакин Г.Ф. Биометрия. – М.: Высш. школа, 1980. – 293с.
5. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР. 1957. 234 с.
6. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.

7. Катола В.М., Радомская В.И., Радомский С.М. Токсичные металлы в окружающей среде города Благовещенска и Благовещенского района Амурской области. // Бюллетень физиологии и патологии дыхания. 2009. № 31. С. 7-11.
8. Ориентировочно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в почвах. Гигиенические нормативы 2.1.7.020-94. М., Госкомсанэпиднадзор России. 1995. 6 с.
9. Гамаюрова В.С. Мышьяк в экологии и биологии. М.: Наука, 1993. 208с.
10. Алексеев В.Б. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат, 1987. 140 с.
11. Красницкий В.М. Агроекотоксикологическая оценка агроценозов: монография. Омск: ОмГАУ, 2001. 68 с.
12. Рождественская Т.А. Тяжелые металлы в почвах и растениях юго-западной части Алтайского края. Дисс. канд. биол. наук. Новосибирск, 2003. 116 с.

А.Н. Гундарева, Э.И. Мелякина

ВИДОВЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ДИКОРАСТУЩИМИ РАСТЕНИЯМИ АРИДНОЙ ЗОНЫ

A.N. Gundareva, E.I. Melyakina

SPECIES CHARACTERISTICS OF MICROELEMENTS CONCENTRATION BY WILDLY GROWING PLANTS OF THE ARID ZONE

ФГБОУ ВПО «Астраханский Государственный Технический Университет»

E-mail: Melyakina_el@mail.ru

Аннотация. Исследованы 37 видов дикорастущих растений Астраханской области. Выявлены видовые особенности концентрирования изученных микроэлементов. Установлена биогеохимическая активность вида. Прослеживалась связь в накоплении изученных микроэлементов с микроэлементным составом почв области. Были выявлены закономерности распределения изученных микроэлементов в зависимости от принадлежности растений к различным семействам.

Abstract. About 37 species of wild plants of the Astrakhan region were investigated. Specific features of identified trace elements concentration were revealed. The biogeochemical activity of species was found. The relation of the accumulation of the studied trace elements with microelement composition of soils was observed. Regularities of distribution of trace elements depending on plants' belonging to different families were determined.

На сегодняшний день, одним из наиболее актуальных вопросов в России является исследования направленные на изучение биогеохимических характеристик регионов. Одним из первых и наиболее важных этапов в этом направлении является установление фоновых концентраций химических элементов и их соединений в объектах окружающей среды. Эти исследования важны по нескольким причинам: во-первых, это биогеохимическая оценка территории в целом, во-вторых, это своего рода мониторинг, направленный на определение содержания микроэлементов в растительных сообществах и, в-третьих, как следствие, все это имеет большое значение для решения ряда прикладных агрохимических и агроэкологических задач.

Играя роль промежуточного резервуара, через который микроэлементы переходят из почв, а частично из воды в организм человека и животных, растительность, является важнейшим компонентом биосферы, причем компонентом сложным и динамичным.

Степень интенсивности поглощения растениями микроэлементов, зависит от ряда факторов, таких как химический состав почвы, ее рН, механический состав и др.. Химический состав почв является показателем общей биогеохимической обстановки ландшафта, а разнообразие почвенно-климатических условий может обуславливать различие микроэлементного состава почв и растений.

Поступление химического элемента в растение зависит от его участия в тех или иных физиологических процессах, а так же от биологических особенностей растений и условий их произрастания. Биологическая избирательность позволяет растениям контролировать химический состав в определенных условиях [1, 2].

Основными факторами накопления организмами химических элементов являются: внутренние – биохимические факторы, которые определяются особенностями биологии конкретного вида организма и внешние – ландшафтно-геохимические факторы, определяемые условиями среды обитания организмов. [3]

Цель нашего исследования – определение содержания Cu, Zn и Mn в доминирующих дикорастущих видах растений, произрастающих на территории различных почвенно-растительных зон Астраханской области.

Образцы растений отбирали в период массовой вегетации, когда растения образуют наибольшую биомассу.

Растительность аридных ландшафтов преимущественно представлена травами, кустарничками и кустарниками, в составе которых по мере усиления засушливости увеличивается количество ксерофитных и эфемерных форм. На территории аридного пояса в природном растительном покрове преобладают травянистые фитоценозы. [4]

На территории Астраханской области выявлено 1367 видов высших сосудистых растений [5]. В растительном покрове исследуемых нами участков в значительной степени преобладало степное разнотравье, а так же луговые травы.

Нами было отобрано 37 видов дикорастущих растений. Доминировали растения семейств крестоцветные, бобовые, сложноцветные и злаковые. Концентрации элементов в растениях приведены в мг/кг сухого вещества.

Содержание микроэлементов в дикорастущих растениях исследуемого региона по результатам наших исследований колеблется в широких пределах (табл. 1, 2).

Таблица 1

Содержание микроэлементов в общей совокупности дикорастущих растений Астраханской области(мг/кг сухого вещества)

	Cu	Zn	Mn
<i>Минимальная концентрация</i>	4	13	7
<i>Максимальная концентрация</i>	37,8	65,8	169,3
<i>Средняя арифметическая</i>	10	33,1	23,7
<i>Ошибка средней арифметической</i>	0,3	0,7	1,4
<i>Коэффициент вариации, %</i>	69,2	45,4	119,7
<i>РПК</i>	0,6	0,7	0,1
По литературным данным			
<i>А. Кабата-Пендиас, 1989 [6]</i>	1,1 – 3,8	12 – 47	26 – 493
<i>Ковальский, 1971, 1974 [7, 8]</i>	3 – 12	20 – 60	20 – 60

Таким образом, содержание микроэлементов в доминирующих дикорастущих растениях Астраханской области варьировало, как в зависимости от их видовой принадлежности, так и геохимических параметров окружающей среды.

Оптимальное содержание меди в укусах пастбищных растений и в растительных кормах по данным В.В. Ковальского и др. [7] и В.В. Ковальского [8] составляло 3 – 12 мг/кг сухого вещества, марганца и цинка 20 – 60 мг/кг сухого вещества (табл. 1). Опираясь на приведенные нормы, можно отметить, что у 84% видов растений количество меди находилось в пределах нормы и лишь у 16% растений – выше нормы. Содержание марганца в норме у 35% растений, у 60% растений ниже нормы и у 5% растений наблюдается превышение. Низкие концентрации цинка отмечены у 16% растений, у 78% в пределах нормы и только лишь у 6% растений наблюдается превышение.

Можно предположить, что выявленный диапазон колебаний концентраций изученных микроэлементов в различных видах дикорастущих растений, вероятно, связан с видовыми биологическими особенностями самих растений, а так же с ландшафтно-геохимическими факторами, определяющими условия среды обитания данных организмов.

По величине абсолютного содержания в растениях, микроэлементы располагаются в следующем порядке: Cu<Mn<Zn. Тогда как в почвах Астраханской области этот ряд обратно противоположный, а именно Cu<Zn<Mn [9].

Результаты проведенных исследований показали, что различные виды растений обладали селективной способностью к накоплению микроэлементов.

Нами так же были выявлены закономерности распределения изученных микроэлементов в зависимости от принадлежности растений к различным семействам (табл. 3).

Содержание микроэлементов в доминантных дикорастущих растениях (мг/кг сухого вещества)

Вид растения	Cu M±m	ППК _{Cu}	Mn M±m	ППК _{Mn}	Zn M±m	ППК _{Zn}
1	2	3	4	5	6	7
<i>Artemisia vulgaris</i> L.	17,3±3	1,04	46,7±3,6	0,3	45,2±7,5	1
<i>Lactuca tatarica</i> (L.) C. A. Mey.	5,2±0,6	0,3	12,4±0,7	0,08	23,7±1,2	0,5
<i>Carduus acanthoides</i> L.	4±0,4	0,2	7±1,1	0,04	14,1±1,3	0,3
<i>Helianthus lenticularis</i> Dougl	6,5±0,4	0,4	13,7±1,1	0,1	13±0,5	0,3
<i>Xanthium spinosum</i> L.	5,5±0,4	0,3	14,7±1	0,1	24,2±2,1	0,5
<i>Chamomilla recutita</i> (L.) Rauschert	4,6±0,2	0,3	21±1,8	0,1	13±1,1	0,3
<i>Grindelia squarrosa</i> (Pursh) Dun	7,6±0,6	0,4	23,7±1	0,2	32,1±1,6	0,7
<i>Acroptilon repens</i> (L.) DC.	7,4±0,4	0,4	33,1±5,7	0,2	29,7±2,8	0,6
<i>Inula helenium</i> L.	4,6±0,3	0,3	24±1,3	0,2	44,3±2,6	1
<i>Chenopodium glaucum</i> L.	6,8±0,4	0,4	18,6±1	0,1	40,6±2,3	0,8
<i>Atriplex calotheca</i> (Rafn) Fries	5±0,5	0,3	11,5±1,1	0,07	53,8±2,4	1,1
<i>Melilotus jfficinalis</i> (L.) Pall	7,2±0,5	0,4	14,8±1	0,1	25,3±1,1	0,5
<i>Alhagi pseudalhagi</i> (Bieb.) Fisch.	5,4±0,4	0,3	15,7±1,5	0,1	26,2±1,3	0,5
<i>Vicia cracca</i> L.	6,8±0,6	0,4	15,3±1,3	0,1	35±2	0,7
<i>Portulaca oleracea</i> L.	14,03±1	0,8	11,3±1,7	0,07	53,6±2,7	1,1
<i>Barbarea vulgaris</i> R. Br.	16,7±2,7	1,01	19,4±0,6	0,1	20±0,7	0,4
<i>Erysimum cheiranthoides</i> L.	14,02±1	0,8	24,2±0,7	0,2	26,2±0,8	0,5
<i>Capsella bursa – pastoris</i> (L.) Medic	12,3±0,6	0,7	16±1	0,1	25,1±1,1	0,5
<i>Polygonum aviculare</i> L.	8,7±1,2	0,5	8,5±1	0,05	47±7,1	1
<i>Cannabis ruderalis</i> Janisch.	5,7±0,6	0,3	22,6±0,8	0,1	40,7±2	0,8
<i>Consolida regalis</i> S. F. Gray	5,8±0,4	0,3	13±1,1	0,08	39,7±1,6	0,8
<i>Chelidonium majus</i> L.	11,5±1	0,7	23,7±0,7	0,1	29,8±1	0,6
<i>Plantago major</i> L.	37,8±1,6	2,3	25,6±0,8	0,1	44,1±1,7	1
<i>Galium aparine</i> L.	8,7±0,7	0,5	25,4±0,5	0,2	32,2±1,6	0,7
<i>Ajuga china</i> Schred.	5,4±0,5	0,3	72,5±2,7	0,5	18±0,8	0,4
<i>Amaranthus blitoides</i> S. Wats.	9,2±0,7	0,5	8,1±0,8	0,05	31,2±1,3	0,6
<i>Amaranthus albus</i> L.	23,1±1	1,4	10±0,4	0,06	14,3±1	0,3
<i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers.	12,5±1	0,7	23,8±23,8	0,2	34,6±1,5	0,7
<i>Echinochloa crusgalli</i> (L.) Beauv.	7,8±0,7	0,5	28,5±2,4	0,2	26,5±2,7	0,5
<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. ex Steud.	4,8±0,6	0,3	169,3±15,2	1,1	19±1,8	0,4
<i>Lolium temulentum</i> L.	8,8±0,6	0,5	8,2±1,1	0,05	65,8±3,2	1,4
<i>Lolium remotum</i> Schrank	11,6±0,8	0,7	12,1±0,5	0,08	61,8±3	1,3
<i>Bromus arvensis</i> L.	10,5±0,6	0,6	13,4±0,7	0,08	31,3±1	0,6
<i>Avena fatua</i> L.	11,4±0,5	0,7	17±0,6	0,1	31,6±1,2	0,7
<i>Elytrigia repens</i> (L.) Nevski	11,8±0,5	0,7	23±1,4	0,2	35,6±2,1	0,7
<i>Setaria viridis</i> (L.) Beauv.	7,7±0,5	0,5	17,5±0,8	0,1	34,2±1,3	0,7
<i>Setaria glauca</i> (L.) Beauv.	9,8±0,8	0,6	13,1±0,5	0,08	43,4±2,3	1
Среднее значение	10±0,3	0,6	23,7±1,4	0,1	33,1±0,7	0,7

Коэффициент биологического поглощения микроэлементов растениями доминантных семейств (среднее)

Семейство	Содержание Cu (мг/кг сухого вещества)	КБП _{Cu}	Содержание Mn (мг/кг сухого вещества)	КБП _{Mn}	Содержание Zn (мг/кг сухого вещества)	КБП _{Zn}
<i>Compositae</i>	7,05±0,5	0,4	21,8±1,5	0,1	26,5±1,6	0,5
<i>Chenopodiaceae</i>	6,8±0,4	0,4	15,03±1,1	0,1	47,2±2,2	1
<i>Fabaceae</i>	6,5±0,3	0,4	15,3±0,7	0,1	28,8±1,2	0,6
<i>Cruciferae</i>	14,3±1	0,9	19,8±0,8	0,1	23,7±0,7	0,5
<i>Amaranthaceae</i>	16,1±1,7	1	9,1±0,5	0,05	22,7±2,1	0,5
<i>Gramineae</i>	9,7±0,3	0,6	32,6±4,8	0,2	38,4±1,5	0,8

Содержание микроэлементов в растениях подвержено значительным колебаниям. Выявлены виды и семейства травянистых растений, которые обладают различной способностью накапливать микроэлементы. Максимальные концентрации меди у подорожника большого, щирицы белой, полыни обыкновенной. Наименьшее содержание у ромашки ободранной, чертополоха колючего, девясила высокого, тростника обыкновенного. Высокой утилизирующей способностью по цинку являются плевел опьяняющий и плевел расставленный, льняной, лебеда красивоплодная и портулак огородный. Наименьшее содержание – у подсолнечника сорного, ромашки ободранной, чертополоха колючего. Наибольшее количество марганца выявлено у видов: тростника обыкновенного, живучки хиосской, полыни обыкновенной и горчака ползучего. Минимальные концентрации у чертополоха колючего, горца птичьего, щирицы жминдовидной и щирицы белой. Семейства щирицевые обладают способностью к накоплению меди (КБП=1), а семейства маревые к утилизации цинка (КБП=1).

Литература

1. Перельман, А.И. Геохимия ландшафта / А.И. Перельман, Н.С. Касимов. - М.: Астрей, 2000, 1999.
2. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях: пер. с англ. / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. - М.: Мир, 1989.
3. Алексеенко В.А. Основные факторы накопления химических элементов организмами // Соросовский образовательный журнал. 2001. том 7. №8. С. 20-24.
4. Добровольский В.В. Основы биогеохимии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / В. В. Добровольский. — М.: Издательский центр «Академия», 2003. — 400 с.
5. Лактионов А.П. Новые и редкие таксоны флоры Астраханской области и Северо-Западного Казахстана // Бюл. МОИП. -2002. -Т. 107. -Вып. 2. -С. 60 - 61.
6. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. -375 с.
7. Ковальский В.В., Раецкая Ю.И., Грачева Т.И. Микроэлементы в растениях и кормах. М.: Колос, 1971. -235 с.
8. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974. -300 с.
9. Гундарева А.Н. Биогенная миграция меди, цинка и марганца в наземных экосистемах астраханской области: Дис. к. биол. наук. Астрахань, 2006. – 187 с.

Т.М. Майманова, О.А. Ельчининова, О.В. Кузнецова, М.И. Кайзер
ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ СЕЛЕНА В РАСТИТЕЛЬНОСТИ
МАРАЛЬНИКОВ ГОРНОГО АЛТАЯ

T.M. Maymanova, O.A. Elchininova, O.V. Kuznetsova, M.I. Kaizer
EVALUATION OF SELENIUM CONTENT IN VEGETATION OF
SIBERIAN RED DEER FARMS

Горно-Алтайский государственный университет
Институт Водных и экологических проблем СО РАН. E-mail: maimant@mail.ru

Abstract. Selenium is an essential micro-element. The shortage of it causes negative consequences. The organism of Siberian red deer receives selenium from plant food. Thus, the knowledge of selenium content in plants is of vital importance.

На Алтае к концу XIX века уже функционировало более 200 маральников с поголовьем 3180 маралов. С появлением крупных хозяйств и ростом популярности к пантолечению на Алтае в 30-е годы XX века стали возникать проблемы, которые требовали научного обоснования. Стали проводиться разнообразные исследования по созданию многочисленных препаратов из пантов, изучаться лечебные свойства, вырабатываться методика проведения оздоровительных процедур.

Для получения качественной продукции животные должны получать полноценное питание, сбалансированное по всем элементам.

Селен является одним из важнейших химических элементов, недостаток которого вызывает негативные последствия, заключающиеся в некротической дегенерации печени, поражении поджелудочной железы и кишечника, проявлении беломышечной болезни. Поступление избыточного содержания селена приводит к нарушению обменных процессов, приводящих в свою очередь к острым или хроническим формам отравления.

В организм животных селен поступает с пищей и водой. Основной пищей маралов являются растения, поэтому знания о содержании данного элемента в растительности имеют большое значение.

Работа является частью комплексного исследования по изучению маральников Горного Алтая.

Определение селена проводили по общепринятым методикам вольтамперометрическим методом.

По способности концентрировать селен растения делятся на аккумуляторы и неаккумуляторы.

Растения получают селен из почвы. Интенсивность абсорбции зависит, главным образом, от видовой принадлежности, стадии развития растения, от свойств почвы (рН, гранулометрического состава, содержания гумуса, окислительно-восстановительного потенциала, характера дренажа), доступности элемента, а также от погодных условий: температуры, количества осадков и др.[1].

Доступными для растений формами селена являются селениты, селенаты и частично селен, связанный с окислами железа, алюминия, марганца, карбонатами, сульфидами и гидролизуемым органическим веществом почвы [1].

Среднее содержание селена в сельскохозяйственных растениях составляет приблизительно 0,1 мг/кг. Это значение является нижней границей концентрации селена в кормовых растениях; верхняя граница - 3 мг/кг [2].

Нами проводится изучение концентрации селена в растениях пастбищ маралов. В качестве образцов были отобраны различные виды растительности, охотно поедаемой животными. Это травянистые растения, молодые побеги кустарников, хвоя лиственницы, кедра, ели.

Мировые исследования по содержанию селена в растениях относятся в большей степени к пищевым растениям. Данных по содержанию селена в дикорастущих, особенно древесных и кустарниковых, крайне мало.

В результате проведенных исследований были получены следующие результаты.

По количеству микроэлемента среди изученных хвойных растений лидирует лиственница сибирская (2,083-4,48 мг/кг), концентрация селена в хвое ели и кедра колеблется соответственно от 1,08-3,17 и 0,74-1,42 мг/кг.

Животными также охотно поедаются кустарники и полукустарники. В исследованных образцах содержание селена невысокое: малина содержит от 0,042 до 0,051 мг/кг, курильский чай – 0,26-0,27 мг/кг.

С удовольствием поедаются животными луковицы лилии-саранки, в которых концентрация селена варьируется от 0,39 до 0,44 мг/кг.

Среднее содержание селена в изученных образцах приведено в таблице.

Таблица

Среднее содержание селена в некоторых растениях маральников, мг/кг

Название растения	Пределы колебаний	Среднее содержание
Лилия саранка <i>Lilium pilosiusculum</i> (надземная часть)	0,052-0,29	0,17
Лилия саранка <i>Lilium pilosiusculum</i> (луковицы)	0,40-0,44	0,42
Малина обыкновенная (<i>Rubus idaeus</i>)	0,042-0,051	0,047
Курильский чай (лапчатка кустарниковая) <i>Dasiphora fruticosa</i>	0,26-0,27	0,265
Сосна сибирская <i>Pinus sibirica</i> (хвоя)	0,74-1,42	1,06
Ель обыкновенная <i>Picea abies</i> (хвоя)	1,08-3,17	1,83
Лиственница сибирская <i>Larix sibirica</i> (хвоя)	2,083-4,48	3,32

Таким образом, хвоя лиственницы сибирской является богатым источником селена и может быть использована в качестве добавки при недостаточном содержании элемента в рационе животных в зимнее время и для молодняка.

Работа выполнена в рамках гос.задания Минобрнауки РФ № 1216 «Влияние природных и антропогенных факторов на процессы трансформации и транслокаций биофильных элементов и радионуклидов в основных компонентах экосистем Горного Алтая».

Литература

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях.- М.: Мир. 1989. - 440 с.
2. Флоринский М.А., Седова Е.В. Селен и окружающая среда. //Агрехимия. - 1992. - №5. - С.122-129.

СЕКЦИЯ 6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

УДК 543.544.5.068.7:577.112.3+577.112.4

В.В. Ермаков, В.Н. Данилова, С.Д. Хушвахтова ПРИМЕНЕНИЕ ВЭЖХ НАМ и ОФА-СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

V.V. Ermakov, V.N. Danilova, S.D. Khyshvakhtova APPLICATION OF HPLC-NAM SPECTROFLUORIMTRY FOR DETERMINATION OF SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS IN THE ENVIRONMENTAL OBJECTS

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
E-mail: vad-ermak@yandex.ru

Аннотация. Предложен новый метод для количественного определения нг количеств активных серосодержащих соединений (цистеина, глутатиона, металлотионеинов и их производных) посредством ВЭЖХ-спектрофлуориметрии в биогеохимических объектах, в том числе в сухих листьях растений. Метод предназначен для использования в фундаментальных и прикладных научных исследованиях, для оценки эволюции природных и техногенных экосистем, диагностики микроэлементозов растений, животных и человека в клинической медицине и ветеринарии.

Abstract. The new method for quantitative determination of nanogram quantities of active sulfur-containing compounds (cysteine, glutathione, metallothioneines and their derivatives) by HPLC- spectrofluorometry in biogeochemical objects (including dried leaves of plants) was proposed. The method is to be used in basic and applied research for evaluation of evolution of natural and man-made ecosystems, diagnosis of microelementoses of plants, animals and man in clinical and veterinary medicine.

Введение

Серосодержащие соединения играют важную роль в биосфере. Аминокислоты (цистеин, метионин), пептиды (глутатион) и низкомолекулярные белки, обогащенные цистеином, - металлотионеины (МТ) являются частью детоксицирующей системы биосферы и представляют собой группу фито- и зоохелатинов. В связи с этим определение указанных соединений в природных средах и объектах имеет важное информационное значение. Однако разделение и количественное определение серосодержащих соединений в биогеохимических объектах на уровне нг и пг является сложной задачей.

Методика исследований

Для разделения различных биологически активных соединений серы применена ВЭЖХ с предварительной дериватизацией веществ N-9(акридинил)малеимидом (НАМ) и их разделение на колонках типа BioSep. Реагент, впервые предложенный японскими учеными [3], не обладает собственной флуоресценцией, а его SH-производное флуоресцирует с максимумом при 435 нм (при возбуждении светом с максимумом 360 нм).

Хроматографическое определение МТ осуществляли, используя ВЭЖХ хроматограф с УФ-спектрофотометром 320 (Hitachi) с жидкостной кюветой объемом 7 мкл, а также со спектрофлуориметрическим детектором RF-530 (Shimadzu). Возбуждающий свет с максимумом при 365 нм или при 251 нм, а максимум флуоресцирующего света при 435,1 нм. Использовали колонку (300 мм длиной x 3 мм в диаметре), заполненную сорбентом на силикагелевой основе типа BioSep. Скорость элюента (смесь ацетонитрила и 0,1 М натрий-фосфатного буфера (рН = 6,80) составляла 0,35 мл/мин.

Результаты исследований

Установлено, что для разделения глутатиона (Гл) и металлотионеина (МТ) в форме НАМ-производных наиболее приемлемо применение эксклюзивной ВЭЖХ на колонках

типа BioSep [1]. Тем не менее, порядок выхода НАМ-производных из колонки не соответствовал эксклюзивному механизму – Гл с меньшей молекулярной массой выходил ранее МТ (табл. 1). По-видимому, в данном случае дериватизация резко меняла полярность молекул, что и отражалось на их хроматографических свойствах. В результате близости молекулярных масс все олигомеры МТ элюировались одним пиком, что удобно для количественного анализа.

Таким образом, на данной колонке при использовании соответствующего элюента была разделена целая группа серосодержащих соединений, включая неорганические (сульфиды и сульфиты) после их восстановления и дериватизации с НАМ. При этом чувствительность определения серосодержащих соединений достигала 1-8 нг в анализируемом объеме 10-20 мкл, кроме метионина, а количественное измерение концентраций Гл и МТ стало возможным с использованием стандартов по относительной площади пика. Установлено также, что использование для возбуждения флуоресценции света с максимумом 251 нм практически на порядок увеличивает чувствительность определения веществ. Посредством разработанного метода были проанализированы различные биологические объекты. В крови животных и человека обнаружены как Гл (окисленная и восстановленная формы), так и МТ (2,5-13,2 мг/л). В листьях свежих растений и грибах были обнаружены не только Гл и МТ, но и другие соединения. При этом растения с загрязненных металлами участков содержали более высокие концентрации Гл и, в особенности, МТ. Сделаны попытки определения указанных веществ в высушенных растениях (листья Астрагала приподнимающегося - *Astragalus adsurgens* Pall.). Оказалось, что МТ сравнительно полно определяется в высушенных листьях растений. Гл сохраняется при высушивании растений гораздо в меньшей степени.

Таблица 1

Время удерживания серосодержащих веществ на колонке BioSep

Соединение	Молекулярная масса	Время элюирования, мин.	Предел детектирования (нг) при возбуждении светом:	
			365 нм	251 нм
Глутатион восстановленный	307,32	1,00	2-4	0,2-0,4
Металлотионеин	6000-70000	1,19	6-8	0,6-0,8
Ацетилцистеин	163,2	1,25	1-3	0,1-0,3
Na ₂ SO ₃	126,04	1,40	3-4	0,3-0,4
Na ₂ S	78,05	1,37	3-4	0,3-0,4
L-цистеин	121,16	1,42	3-4	0,3-0,4
DL-метионин	149,21	2,05	30-50	10-20

Таким образом, на данной колонке при использовании соответствующего элюента было установлено, что в процессе дериватизации SH-соединений посредством НАМ определенное влияние оказывает присутствие различных металлов (рис. 1).

Нетрудно заметить, что ионы металлов оказывают определенное влияние на сигнал детектора к НАМ-производным глутатиона. Как правило, при увеличении их содержания в реакционной смеси, сигнал детектора снижается. Таким образом, ионы металлов в ряде случаев подавляют реакцию между НАМ и восстановленным глутатионом. Несколько неясным остается некоторое увеличение сигнала при введении высоких доз кадмия и ртути (1 мкг/мкл). По-видимому, это связано с межмолекулярными взаимодействиями комплексных соединений.

В связи с тем, что чувствительность определения НАМ-производных тиосодержащих соединений в ряде случаев недостаточно высока и в связи с образованием веществ, мешающих измерению концентраций МТ, были испытаны другие методы дериватизации. Один из них, используемый индийскими учеными [2], был применен нами для

Секция 6. Методы определения химических элементов и их соединений в природных и техногенных объектах

количественного определения глутатиона, МТ, цистеина и метионина после их ацетилирования монойодусусной кислотой с последующей дериватизацией о-фталевым диальдегидом. В этом случае чувствительность определения серосодержащих веществ резко возросла, особенно в случае МТ. На рис. 2 приведены сравнительные хроматограммы смеси глутатиона, МТ, метионина и цистеина.

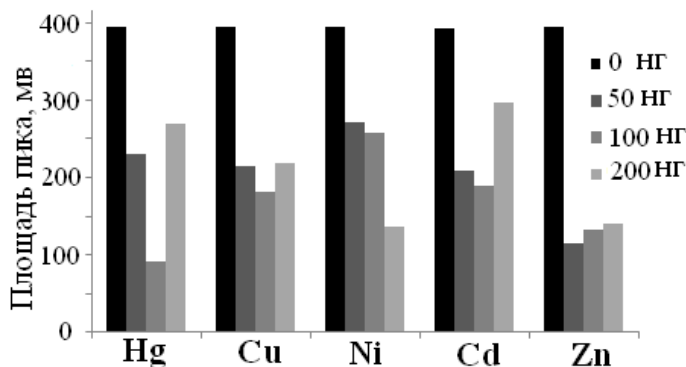


Рис. 1. Влияние ионов металлов на комплексообразование восстановленного глутатиона с НАМ. Объем реакционной смеси 200 мкл, содержание восстановленного глутатиона – 1 мкг. Инъецировано в камеру ввода пробы 5 мкл раствора (25 нг вещества). Детектор спектрофлуориметрический, λ возбуждения – 251 нм, λ флуоресценции – 435 нм.

Кроме того, было выяснено изменение сигнала спектрофлуориметрического детектора ОФА-производных во времени (рис. 3).

Максимальный сигнал получен при анализе соединений в интервале 10 мин.- 1 час. Затем величина сигнала падает и через неделю становится минимальной. По-видимому, ОФА-производные менее устойчивы, чем НАМ-производные и постепенно гидролизуются, несмотря на хранение растворов в холодильнике. Тем не менее, в отношении МТ, этот способ чрезвычайно эффективен, так как 1 нг вещества вызывает сигнал детектора в 40-50 мв. При этом достигается минимально определяемое количество МТ в 8-10 нг/г исследуемого объекта.

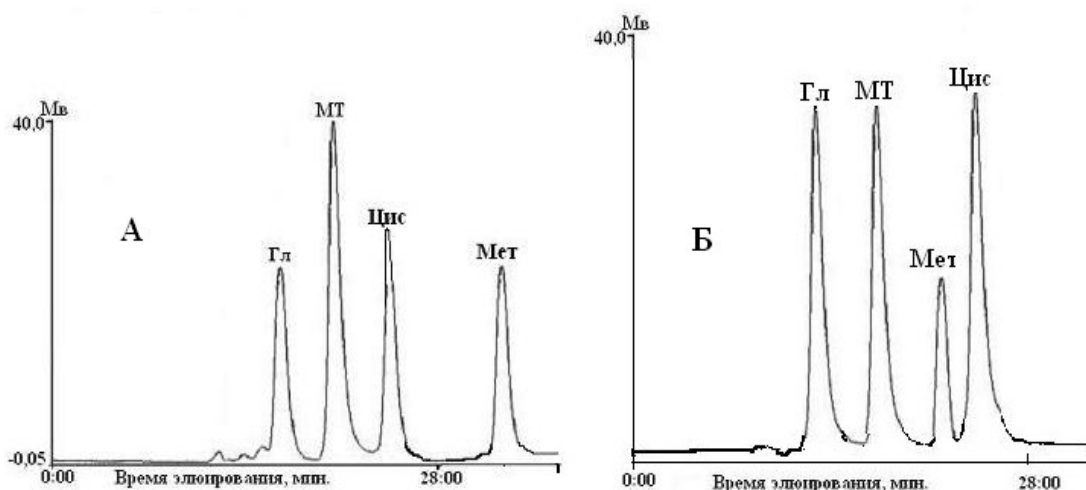


Рис. 2. Анализ смеси биологически активных серосодержащих соединений посредством ВЭЖХ-спектрофлуориметрии. А: НАМ-производные, λ возбуждения – 251 нм, λ флуоресценции – 435 нм. Б: ОФА-производные после ацетилирования, λ возбуждения – 330 нм, λ флуоресценции – 450 нм. Две последовательно соединенные колонки – BioSep 2000 + Jupiter 4u Proteo 90A (30×4,6 мм). Элюент – смесь ацетонитрила и фосфатного буфера (рН=6,8), расход – 0,35 мл/мин. Пики: Г – глутатион восстановленный, МТ – металлотioneины, Ц – цистеин, Мет – метионин.

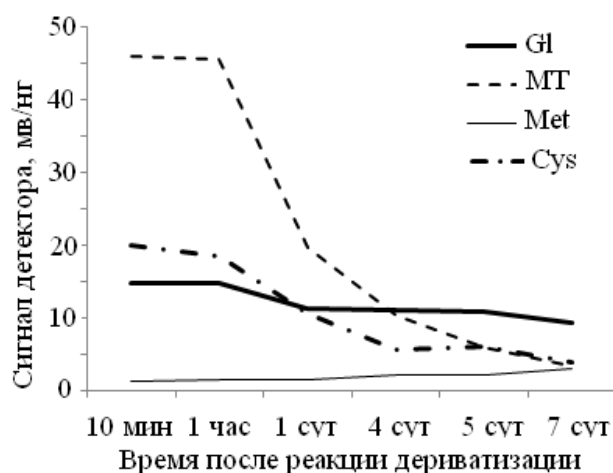


Рис. 3. Величина сигнала детектора на комплексы серосодержащих веществ с *о*-фталевым альдегидом после ацетилирования при $pH=12,5$. *Gl* – глутатион восстановленный, *MT* – металлотионеины, *Met* – *d,l*-метионин, *Cys* – *l*-цистеин.

Заключение

Разработан новый способ количественного определения нанogramмовых количеств биологически активных серосодержащих соединений (цистеин, глутатион, металлотионеины и их производные) посредством ВЭЖХ-НАМ спектрофлуориметрии в биогеохимических объектах, включая листья высушенных растений. Метод предназначен для применения в фундаментальных и прикладных исследованиях, для оценки эволюции природно-техногенных экосистем, диагностики микроэлементозов растений, животных и человека, в клинической медицине и ветеринарии.

Поддержано грантом РФФИ № 15-05-00279.

Литература

1. Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Ермаков В.В. Применение ВЭЖХ-НАМ спектрофлуориметрии для определения серосодержащих соединений в биогеохимических объектах// Экспериментальная геохимия, 2014. Т. 2. № 4. С. 445-448.
2. Babu S.V. S. , Shareef M.M., Kumar Shetty A.P. and Shetty K.T. HPLC method for amino acids profile in biological fluids and inborn metabolic disorders of aminoacidopathies// Indian Journal of Clinical Biochemistry, 2002. Vol. 17. No. 2. P. 7-26.
3. Kamata T., Yamaguchi M., Meguro H. 2005. Sensitive assay of metallothionein by HPLC-NAF fluorometry. Problems of Geochemical Ecology, Diagnostic of Microelementoses and Their Correction: Presentations of Russian-Japan Workshop (October 10, 2005). V.V. Ermakov Ed. M: Nauka. P. 214-225.

**Л.И. Колмыкова, Е.М. Коробова, Б.Н. Рыженко, В.Ю. Березкин,
Е.В. Черкасова, А.Е. Сараева, И.Н. Громяк**
**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ
ЙОДА И СЕЛЕНА В СИСТЕМЕ ВОДА-ПОРОДА И ЕГО
ЛАНДШАФТНО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ**

**L.I. Kolmykova, E.M. Korobova, B.N. Ryzhenko, V.U. Beryozkin,
E.V. Cherkasova, A.E. Saraeva, I.N. Gromyak**
**TERMODYNAMIC MODELING OF IODINE AND SELENIUM
OCCURRENCE FORMS IN THE WATER-ROCK SYSTEM AND ITS
LANDSCAPE-GEOCHEMICAL APPLICATION**

Институт геохимии и аналитической химии им В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН)
E-mail: kmila9999@gmail.com

Аннотация. Объяснение распределения химических элементов в природных ландшафтах невозможно без знания форм их миграции в зависимости от особенностей системы вода-порода. Целью данного исследования является оценка возможных форм существования йода и селена посредством термодинамического моделирования для объяснения их подвижности и фиксации в геохимически различных природных ландшафтах в условиях радиоактивного загрязнения. Термодинамические расчеты показали преобладание I^- и HSe^- в образцах природных вод Брянской области. Подвижность йода может быть обусловлена формированием как минеральных (CaI^+ , CaI_2 и т.д.), так и органо-минеральных комплексов. В условиях низких значений Eh с избытком железа в системе, Se может вступать в реакцию с Fe^{2+} с последующим формированием FeSe. Таким образом, дефицит йода и селена в питьевой воде может возникать в результате фиксации этих элементов на карбонатном и глеевом барьерах. Тем не менее, формирование растворимых комплексов йода повышает его миграционную способность в воде, обогащенной органическим веществом и кальцием.

Abstract. Explanation of distribution of chemical elements in natural landscapes is impossible without knowledge of the forms of their migration depending upon the characteristic features of the water-rock system. The purpose of this investigation is to estimate the possible occurrence forms of iodine and selenium by thermodynamic modeling to explain their mobility and fixation in geochemically different natural landscapes in conditions of radioactive contamination. Thermodynamic calculations have shown the prevalence of I^- and HSe^- in water samples of the Bryansk region. The mobility of iodine can be achieved through the formation of both mineral (CaI^+ , CaI_2 , etc.) and organic-mineral complexes. Under the low Eh conditions with an excess of iron in the system, Se can react with Fe^{2+} forming FeSe. Thus, the deficiency of iodine and selenium in drinking water may occur due to their fixation on carbonate and gley barriers. However, the formation of soluble complexes of iodine enhances migrating ability of iodine in the water enriched with organic matter and calcium.

Рассмотрение особенностей миграции жизненно необходимых для человека микроэлементов в природных и антропогенно измененных ландшафтах необходимо для понимания биогеохимических циклов этих элементов и определения возможных факторов, влияющих на распределение их радиоактивных изотопов в районах, подвергшихся радиоактивному загрязнению. Так, например, территория Брянской области, помимо техногенного загрязнения радиоизотопами цезия, стронция и йода, поступившими в окружающую среду в результате аварии на ЧАЭС, характеризуется естественно-природными неблагоприятными факторами, которые могли повысить риск возникновения различных заболеваний у местного населения, таких, как рак щитовидной железы (ЩЖ), кардиопатия и пр. [9]. К такого рода факторам относится природный дефицит йода и селена, которые играют важную роль в функционировании ЩЖ. Ранее проведенные исследования выявили значительное варьирование содержания йода и селена в почвах и природных водах Брянской области в ландшафтах с контрастным типом класса водной миграции по А.И. Перельману (1975) [3, 9]. Однако, для определения возможных причин, обуславливающих их неоднородное распределение в природных водах и формирование дефицитных областей, необходимо четкое представление о механизмах миграции

указанных элементов и их поведении в зависимости от характеристик окружающей среды. В работе приводятся данные анализа возможных форм нахождения изучаемых элементов в природных, в том числе, питьевых водах из разных типов источников, а также рассматриваются факторы, обуславливающие подвижность и осаждение изучаемых элементов на геохимических барьерах.

Брянская область расположена в пределах двух гидрогеологических бассейнов (Московского и Днепровского). Районы, наиболее пострадавшие от радионуклидного загрязнения, расположены в юго-западной части области и относятся к Днепровскому бассейну, в котором выделяются две изолированные водоносные толщи. Четвертичные, неогеновые, палеогеновые и меловые водоносные горизонты образуют верхнюю толщу, а нижняя сложена водоносными комплексами палеозойских и архей-протерозойских отложений [2].

Для децентрализованного водоснабжения, широко используются подземные воды четвертичных аллювиальных и водноледниковых отложений. Водозабор в таком случае представлен колодцами и неглубокими частными скважинами. Централизованное водоснабжение юго-западных районов Брянской области обеспечивается водами верхнемелового водоносного комплекса гидрокарбонатно-кальциевого, сульфатно-гидрокарбонатно-магниевого и кальциевого состава [2]. Важной особенностью вод первой группы является незащищенность от влияния атмосферных выпадений.

Значительная контрастность ландшафтов и геохимических условий водной миграции химических элементов, разнообразие природных условий и типов почв обеспечивает значительное варьирование условий фиксации и миграции рассматриваемых химических элементов в почвенном покрове [5]. Наиболее контрастны по общим условиям водной миграции [11] опольные ландшафты, сформировавшиеся на лессовидных и покровных суглинках и полесские ландшафты, формирование которых происходило на флювиогляциальных и моренных песчано-супесчаных отложениях [4].

Анализ результатов изучения вод разных типов, отобранных в 2013-2014 гг., показал, что среднее содержание йодид-иона не превышает 10 мкг/л, что соответствует нижнему значению пределов физиологически оптимального интервала йода для питьевых вод (10-125 мкг) [1]. При этом выяснилось, что концентрация йода и селена в природных водах, в том числе питьевых, связана с геохимическими особенностями области их формирования в местных ландшафтах и содержанием типоморфных ионов (водорода, кальция и железа), определяющими класс водной миграции [7, 8].

Первые результаты моделирования (по данным 2009-2012 гг.) показали, что высокая подвижность йода может обуславливаться миграцией не только в форме йодида, но и комплексных соединений, как органических, так и минеральных в виде CaI^+ и MgI^+ . Если первый тип комплексных соединений распространен в ландшафтах полесского типа, то второй предположительно наиболее важен для миграции йода в опольных ландшафтах. Комплексообразование йода с щелочноземельными катионами в восстановительных нейтрально-слабощелочных условиях, с одной стороны, может способствовать миграции йода по вертикальному профилю, а с другой стороны, осаждению йода на карбонатном барьере (при его наличии). В тех же условиях доминирующей водорастворимой формой селена является гидроселенид, который в присутствии значительного количества железа может трансформироваться в минеральную фазу FeSe и фиксироваться на восстановительном барьере в почвах подчиненных гидроморфных ландшафтов [10].

Методы исследования: Определение равновесных форм нахождения химических элементов в системе вода-порода методом термодинамического моделирования требует наличия данных о химическом составе исследуемых вод, в первую очередь о содержании типоморфных элементов, ионном составе, общем содержании моделируемых элементов, а также информации о Eh и pH условиях среды.

Отбор образцов воды производился согласно стандартной методике с исключением возможности окисления проб кислородом воздуха и последующей заморозкой при хранении. В полевых условиях одновременно с отбором выполнялось определение pH, Eh и минерализации посредством портативного оборудования (pH-метр, Eh-метр, кондуктометр).

Лабораторный химический анализ включал в себя определение элементного (ИСП-АЭС), катионного и анионного (потенциометрически, ион-селективные электроды) состава вод, содержания йода [13] и селена [6], а также органического вещества. Последний показатель измерялся анализатором, принцип работы которого основан на кулонометрическом определении количества кислорода (с помощью твердоэлектролитной ячейки), израсходованного при сжигании органических веществ в потоке инертного газа с дозированным содержанием кислорода [14].

При помощи программного комплекса HCh (разработчик Шваров Ю.В.) на основе экспериментальных данных была создана гидрохимическая система из 19 химических элементов и двух квазиэлементов (гуминовая кислота, Hu и фульвокислота, Fu в соотношении 1:10), в рамках которой и проводились все расчеты возможных форм нахождения введенных химических элементов. Полученная многокомпонентная гетерогенная система включала в себя индивидуальные твердые фазы, водный раствор и фазы-сорбенты (гётит). Источником стандартных термодинамических величин служила база данных UNITHERM (кафедра геохимии МГУ).

По сравнению с предыдущими экспериментами, учитывающими химический состав каждого образца и Eh-pH условия вод, новым было использование показателя содержания органического вещества в природных водах, оцененного по измеренным величинам ХПК, и дополнительный учет сорбционной активности гётита в отношении йода.

Результаты исследований: Химический анализ показал, что все воды принадлежат к гидрокарбонатно-кальциево-магниевому классу и сформированы в преимущественно восстановительных (Eh=-0,270-+0,004) условиях в диапазоне pH=5-8 и при содержании органического вещества (расчет по ХПК) от <0,20 мг/л до 45,11 мг/л. При таких параметрах, как и определено ранее, йод преобладает в виде ионов I⁻, а селен - в виде HSe⁻. Подтверждено формирование минеральных комплексов (CaI⁺ и MgI⁺) и нейтральных форм CaI₂ и MgI₂. Однако стоит отметить, что в водопроводных водах централизованного водоснабжения помимо йодид-иона возможно присутствие и иодата (IO₃⁻), и значительного количества комплекса CaI⁺. В них же селен может существовать также в форме SeO₃²⁻. Равновесная твердая фаза исследованных вод всех типов, согласно моделированию, представлена кальцитом, кварцем, доломитом, сидеритом и апатитом, что в целом отвечает составу вмещающих пород. В органической составляющей раствора показана возможность формирования комплексов гумусовых кислот с ионами Ca и Mg. Органические формы йода и селена не оценивались.

Приведенные данные позволяют предположить, что в наиболее обогащенных йодом колодезных и поверхностных водах опольных ландшафтов, в которых отмечено значительное содержание органического вещества, йод может находиться в виде водорастворимых йодорганических и минеральных комплексов.

Проведенные расчеты позволяют объяснить различное поведение йода и селена в сходных геохимических обстановках, например, фиксацию селена в полесских ландшафтах в восстановительных условиях на глеевом барьере, а йода - в опольных на карбонатном. С другой стороны, при отсутствии барьера образование подвижных водорастворимых комплексов йода может повышать его миграционную способность в водах, обогащенных ионами кальция и водорастворимым органическим веществом. Можно предположить, что последний механизм в случае нахождения радиоактивных изотопов йода в водах в форме, идентичной стабильному аналогу, могло способствовать удержанию их микроколичеств в растворе и поступлению с питьевыми водами в организмы животных и человека.

Литература

1. СанПин 2.1.4.1116-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения»
2. Антипов М.А., Батова Е.А., Бахур А.Е., Безденежных Н.А. и др. Окончательный отчет по проекту РУС/95/004. Публикация Программы развития Организации Объединенных Наций (ПРООН), Федеральной службы гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды и Министерства природных ресурсов Российской Федерации. М: 2001. С. 47-75.
3. Березкин В.Ю., Коробова Е.М., Колмыкова Л.И., Корсакова Н.В. Анализ накопления йода в почвах пастбищ и пастбищной растительности Брянской области//Актуальные проблемы экологии и природопользования. Вып. 15: Сборник научных трудов. РУДН. 2013. С. 15- 154.
4. Волкова Н.И. Структурно- генетический ряд ландшафтов полесий и ополей.// Современные проблемы физической географии.М.: МГУ. 1989. С. 122-135.
5. Воробьев Г.Т. Почвы Брянской области: (Генезис, свойства, распространение) //Брянский проект. - изыскат. Центр химизации и радиологии с/х «Агрохимрадиология». Брянск. 1993. 160 с.
6. Ермаков В.В. Флуориметрическое определение селена в продуктах животноводства, органах (тканях) животных и объектах окружающей среды// Методические указания по определению пестицидов в биологических объектах.М.:ВАСХНИЛ, 1985. С. 28-35.
7. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Корсакова Н.В., Берёзкин В.Ю., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Седых Э.М. Оценка содержания йода и селена в водах питьевого назначения Брянской области в зависимости от водовмещающих пород и условий миграции Актуальные проблемы экологии и природопользования, Вып. 16 М.: РУДН. 2014. С. 140-143.
8. Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Кригман Л.В., Березкин В.Ю., Седых Э.М. Особенности водной миграции йода и селена в геохимически контрастных ландшафтах Брянской области, подвергшихся техногенному радионуклидному загрязнению. Тезисы докладов Четвёртой Российской молодёжной научно-практической Школы с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования», ИГЕМ РАН, отпечатано в ООО «Формула печати»,2014. С. 157-159.
9. Коробова Е.М., Берёзкин В.Ю., Корсакова Н.В., Кригман Л.В., Бухарева О.А. Оценка содержания йода в почвах и некоторых продуктах питания Брянской области. 11-я конференция «Экосистемы, организмы, инновации» 24 июня 2009 г., Биофак МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия. 2009. С. 34- 37.
10. Коробова Е.М., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В., Седых Э.М., Корсакова Н.В., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Березкин В.Ю. К вопросу о формах нахождения йода и селена в природных водах и их концентрирование на ландшафтно-геохимических барьерах // Геохимия. 2014, 52. №6. С. 554-568.
11. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М: Высшая школа. 1975. 342 с.
12. Прошин А.Д., Дорошенко В.Н. Дефицит йода среди населения Брянской области. Брянск: ООО «Ладомир». 2005. 164 с.
13. Проскурякова Г.Ф., Никитина О.Н. Ускоренный вариант кинетического роданидно-нитритного метода определения микроколичеств йода в биологических объектах. М: Агрохимия. 1976, 7. С. 140-143.
14. Филоненко В.Г. Экспресс-метод мониторинга суммарного содержания органических веществ в воде. Дис. канд. хим. наук: 03.00.16, 02.00.02: Москва, 2003.

**Е.М. Коробова¹, В.М. Шкинев¹, Л.И. Колмыкова¹, Е.М. Макарова²,
И.М. Седых¹, И.Н. Громяк¹, Н.В. Корсакова¹**

**ИЗУЧЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ И МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ МЕМБРАННОЙ
ФИЛЬТРАЦИИ**

**E.M. Korobova, V.M. Shkinev, L.I. Kolmykova, E.M. Makarova,
I.M. Sedykh, I.N. Gromyak, N.V. Korsakova**

**INVESTIGATION OF THE OCCURRENCE AND MIGRATION FORMS
OF CHEMICAL ELEMENTS IN NATURAL WATER BY MEMBRANE
FILTRATION**

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), 117312, г. Москва, ул. Косыгина, 19. Тел.: +7 4991374127. Факс: +7 (495) 938205. E-mail: korobova@geokhi.ru; ²Брянск-Геоцентр, г. Брянск.

Аннотация. Исследовано распределение макро- и ряда микроэлементов в поверхностных и грунтовых водах до и после мембранной фильтрации в трех вариантах: 1) стандартная фильтрация через фильтр 0,45 мкм образцов, отобранных из водотоков и водоемов вблизи городских поселений (выше, в пределах и ниже по течению); 2) фильтрация через фильтр 0,2 мкм озерных и питьевых вод из разных источников; 3) последовательная фильтрация через фильтры с размером пор 0,45, 0,2 и 0,1 мкм образцов поверхностных и грунтовых вод, отобранных в 2014 г. по сезонам. Показано, что сосуществование химических элементов с частицами разного размера зависит от свойств элемента, типа вод и сезона отбора образцов.

Abstract. Membrane filtration was used to study distribution of macro- and microelements and their association with different size fractions in natural surface and ground waters. Three variants of filtration was performed to compare the concentration of chemical elements before and after filtration: 1) standard filtration of the river water through 0.45 μm filter at three points upstream, downstream and within the settlement; 2) filtration through 0.2 μm filter of the lake and drinking water from different sources; 3) seasonal sequential filtration using 0.45; 0.2 and 0.1 μm filters. The applied techniques showed considerably different patterns of chemical elements' association with different size fractions depending upon their chemical properties, water types and sampling season.

1. Введение. В рамках проекта РФФИ №13-05-00823 изучается химический состав питьевых и поверхностных вод на тестовых участках, расположенных в Брянской области в зонах с разной плотностью радиоактивного загрязнения территории в результате аварии на Чернобыльской АЭС. В 2013-2014 гг. проведено исследование связи макро- и микроэлементов в природных водах с частицами разной размерности методом мембранной фильтрации. Цель исследований - установление основной размерности, определяющей нахождение макро- и микроэлементов в водной фазе в зависимости от источника в естественно-природных условиях и в селитебных зонах без существенной техногенной нагрузки.

2. Методы исследований. Образцы природных вод отбирали из водотоков, водоемов, колодцев и скважин, расположенных в геохимически различных ландшафтных и почвенных условиях. На месте отбора определяли рН и минерализацию (методом кондуктометрии) вод, а затем проводили последовательную фильтрацию через мембраны. Мембранная фильтрация осуществлялась в трех вариантах: 1) фильтрация через стандартный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм; 2) фильтрация через фильтр 0,2 мкм; 3) последовательная фильтрация через мембраны с размером пор 0,45; 0,22; 0,1 мкм, т.е. от большего к меньшему размеру. Фильтрация проводилась сразу после отбора воды вручную с использованием шприцевой насадки фирмы Миллипор. Выбор размеров пор мембран определялся возможностями содержательной интерпретации данных: известно, что частицы размером 0,45 мкм и более представлены минералами, органо-минеральными агрегатами, мелкой растительностью и микроорганизмами; частицы размером 0,22 мкм включают минеральные и органические коллоиды и бактерии; частицы 0,1 мкм обычно представлены комплексами с высокомолекулярными лигандами, вирусами [2-4]. Первый

вариант осуществлялся на речных водотоках и их запрудах в пределах и за пределами ряда населенных пунктов с целью изучения влияния последних на характер распределения химических элементов в водах. Отбор проведен в течение одного дня лета 2014 г. при одинаковых погодных условиях. Второй вариант был пробным и проведен в 2013 г. на ограниченном числе проб с использованием фильтра с диаметром пор 0,22 мкм. Третий вариант фильтрации осуществлен в 2014 г. в некоторых пунктах отбора проб разного типа по сезонам. Для последующего лабораторного определения катионного состава образцы фиксировали на месте азотной кислотой (20 мкг/мл). Элементный состав вод определяли методом АЭС-ИСП на модернизированном полихроматоре ICAP-9000 и спектрометре ICAP 6500 (Thermo Scientific). Определение калия проводили ААС методом на спектрометре фирмы Перкин-Элмер, модель 603. Основные анионы (Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) измеряли потенциометрическим методом с использованием ионоселективных электродов, потенциометрическим титрованием и методом спектрофотометрии. Йодид-ион определялся кинетическим роданидно-нитритным методом [1]. Чувствительность по йоду составляла 1 нг/мл, а точность определения находилась в пределах 2-5%.

3. Результаты и их обсуждение.

3.1. Распределение элементов в нативных и фильтрованных водах природного водотока, протекающего через населенный пункт (первый вариант фильтрации)

В качестве примера первого варианта исследований на рис. 1 представлено содержание отдельных элементов в пробах до (первая колонка по каждой пробе) и после фильтрации (фильтр 0,45 мкм) вод р. Олешни, отобранных выше по течению от г. Дятьково (Дятьково-2), в пределах города (Дятьково-1) и ниже по течению на расстоянии (Дятьково-3).

Выше города в речных водах содержится меньше Са и больше Si, что может свидетельствовать о разном составе питающих водоносных горизонтов верхнего и нижнего сегментов реки. Ниже города наблюдается увеличение абсолютного содержания в водах Al, Fe, Mn, K, Na, S, по-видимому, более отражающие, природные закономерности либо некоторый вклад стока из агроландшафтов, нежели влияние промышленного производства. Сопоставление концентраций до и после фильтрации показывает, что значительная доля Fe, Al, Mn присутствуют во фракции крупнее 0,45 мкм, причем вклад относимой ко взвеси фракции (> 0,45 мкм) выше после протекания реки через г. Дятьково. Параллельно в последнем пункте отбора вод наблюдается 1,5-2-кратное возрастание абсолютного содержания I, P, Na, K и практически двукратный рост ХПК (102,2 мгО₂/л против 54,8, 24,7 мгО₂/л в первом и втором пунктах отбора) по сравнению с пробами в других точках, что также говорит в пользу природного, либо агроисточника. Остальные элементы практически не изменяют своей концентрации после фильтрации, т.е. присутствуют в растворенной форме.

3.2. Распределение элементов в нативных и фильтрованных водах разного происхождения (второй вариант фильтрации)

На рис. 2 представлены химические спектры вод разного типа (озерные, оз. Перетин, используется в питьевых целях, а также питьевые воды из частной скважины, (с. Старый Вышков) и из централизованного источника водоснабжения (водопровод, ПГТ Сельцо). По катионному составу образцы подземных вод содержали больше Са, чем озерные, а проба из центрального водопровода (водоносный горизонт девонского возраста) была относительно обогащена Mg, K, Ba, I по сравнению с образцами поверхностных и приповерхностных грунтовых вод (рис. 2). Содержание Fe падало в ряду: водопроводные воды > скважинные >> озерные. Относительно повышенным содержанием Si выделялся образец из скважины, Al – образец озерной воды.

Фильтрация вод (диаметр пор фильтра 0,2 мкм) показала, что Fe и Zn находятся в основном во фракции, крупнее 0,2 мкм (99% и 94% соответственно). Существенная доля Mn в скважинной воде (38%), Al - в озерной воде (42%), Ba - в водопроводной (21%) также была связана с частицами крупнее 0,2 мкм. Остальные катионы находились в истинном растворе или более мелкодисперсном состоянии. Следует отметить, что в водопроводных водах централизованного водоснабжения практически весь I в форме иодида присутствовал

Секция 6. Методы определения химических элементов и их соединений в природных и техногенных объектах

в составе истинного раствора (97%), в то время как в озерных и грунтовых водах доля этой фракции была существенно ниже (51-80%, табл. 1). На наш взгляд это свидетельствует о том, что значительная часть иода в природных водах может находиться в микродисперсном состоянии, например, в виде органических коллоидов.

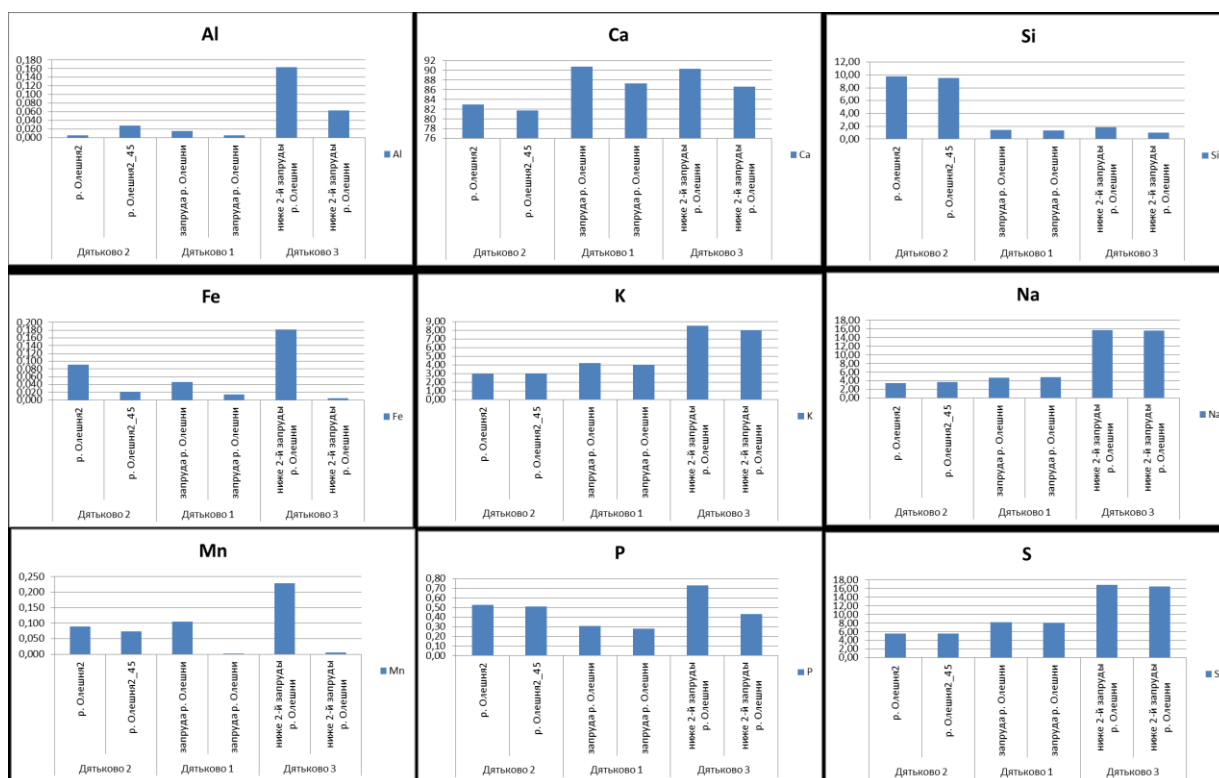


Рис. 1. Распределение химических элементов в пробе нативной (первый столбец по каждой пробе) и фильтрованной (фильтр 0,45 мкм, второй столбец) воды из р. Олешня выше по течению от г. Дятьково (р. Олешня), в пределах города (проточная запруда на р. Олешне) и ниже по течению (ниже второй запруды).

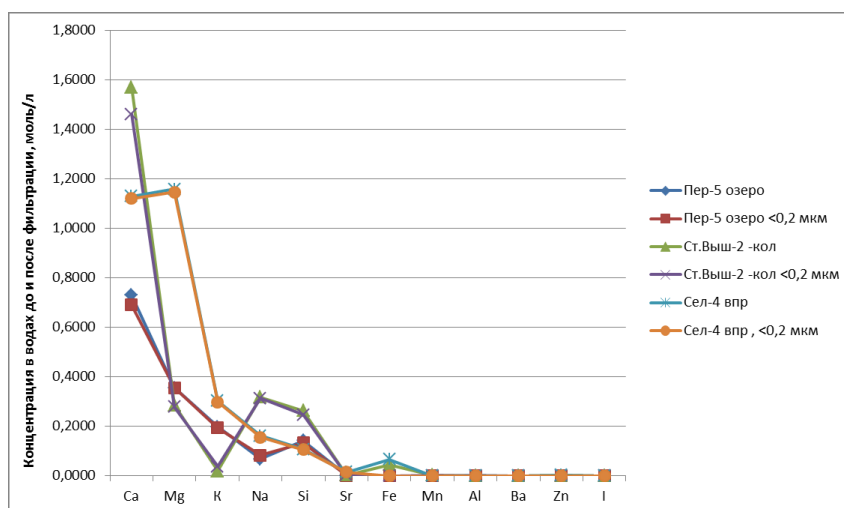


Рис. 2. Спектр концентраций макро- и микроэлементов в образцах вод 2013 г. до и после фильтрации (размер пор - 0,2 мкм). Расшифровка НП: Пер - Перетин, Ст. Выш- - Старый Вышков, Сел – Сельцо (Брянский район); Типы вод: озеро – озерные, кол – колодезные, впр – водопроводные (централизованное водоснабжение)

3.3. Распределение элементов в нативных и фильтрованных водах в разные сезоны года (третий вариант фильтрации)

Сезонные изменения концентраций химических элементов и их ассоциации с частицами разной величины прослежены по отдельным элементам в нескольких точках

опробования (в районах пос. Кожаны, Деменка, Сельцо. Третий вариант фильтрации подтвердил ассоциированность Fe, Al, Mn преимущественно с более крупными частицами вне зависимости от сезона опробования.

Таблица 1

Распределение йода (I) в образцах природных вод разного типа по фракциям двух размерностей (больше и меньше 2 мкм)

Тип вод	Место отбора, номер пробы	До фильтрации	После фильтрации (фаза <0,2 мкм)	% в фильтрате
озеро	Перетин-5	н/о	9,9	н/о
озеро	Денисовичи	3,5	2,8	80
озеро	Кожановское-2	9,8	5,3	55
колонка	Ст.Вышков-2	5,3	3,3	62
колонка	Тростань-2	4,9	2,5	51
водопровод	Сельцо-4	13,1	12,6	97

Для I обнаружена сезонная зависимость его связи частицами разной размерности: в осенний период как в озерных, так и в грунтовых водах увеличивалась присутствие йода в более крупных частицах (рис. 3).

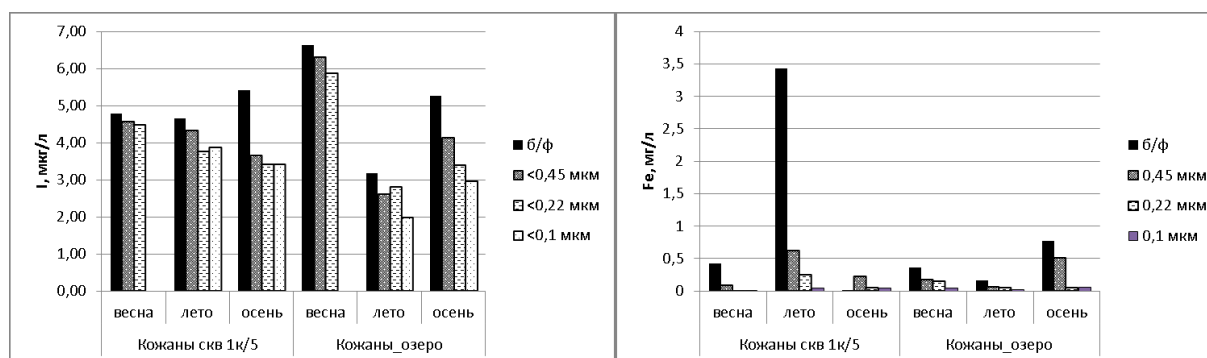


Рис. 3. Сезонное распределение I и Fe в фильтрах озерных и грунтовых водах в районе п. Кожаны (западная часть Брянской области).

Заключение. Анализ полученных данных показал, что такие элементы, как Al, Fe, Mn присутствуют в природных водах в виде относительно крупных частиц (>0,45 мкм), уменьшение их содержания в воде при фильтрации через более мелкие фильтры примерно одинаково, что можно объяснить значительным присутствием этих элементов в районе исследований в виде алюмосиликатов. Поведение некоторых микропримесей (например, Zn) можно объяснить их сорбцией на частицах оксидов или алюмосиликатов. Большинство других элементов находилось в ионной форме. Для I выявлена зависимость его содержания в разных размерных фракциях от происхождения вод и сезона года.

Литература

1. Проскурякова Г.Ф., Никитина О.Н. Ускоренный вариант кинетического роданидно-нитритного метода определения микроколичеств йода в биологических объектах. Агрехимия, 1976, 7. С. 140-143.
2. Barre Léna, Emilie Brasseur, Camille Doux, Bertrand Lombard, Nathalie Gnanou Besse. Sensitive enumeration of *Listeria monocytogenes* and other *Listeria* species in various naturally contaminated matrices using a membrane filtration method. Food Microbiology, Volume 48, June 2015, Pages 171-177.
3. Buffle J. Complexation Reactions in Aquatic Systems: an Analytical Approach. Ellis Horwood Lim, John Wiley and Sons, New York 1988.
4. Shkinev V.M. On-line, multi-stage membrane systems for separating natural - water components and suspended solid materials.//An International Newsletter Membrane Technology, June 2001 N134, p.8-10.

Т.Г. Кузьмина, В.А. Никашина, И.А.Рощина, Т.В.Ромашова
ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ
ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ Sr^{+2} НА ПРИРОДНЫХ
КЛИНОПТИЛОЛИТАХ

T.G.Kuzmina, V.A.Nikashina, I.A.Roschina, T.V.Romashova
THE USE OF X-RAY ANALYSIS FOR THE STUDY OF Sr^{+2} SORPTION
KINETIC ON NATURAL CLINOPTILOLITES

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19
E-mail: kuzminatg@inbox.ru

Аннотация. Разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа для определения химического состава природных клиноптилолитов из небольших навесок пробы (50-100 мг). Изучены детали кинетики сорбции Sr^{2+} на природных клиноптилолитах из питьевой воды.

Abstract. The technique of x-ray fluorescence analysis to determine the chemical composition of the clinoptilolites from the small samples (50-100mg) was developed. The ion-exchange kinetic processes of Sr^{2+} on natural clinoptilolites from surface drinking water were studied in detail.

Одним из путей предотвращения загрязнения почв токсичными элементами (в том числе радионуклидами) в хозяйственном землепользовании является создание вокруг загрязненных мест геохимических барьеров на основе природных сорбентов, например, природных цеолитов, селективно сорбирующих многие вещества-загрязнители.

Перспективным сорбентом для этой цели, способным селективно сорбировать и прочно удерживать ионы различных металлов, в их числе — свинец, цинк, кадмий, медь, радионуклиды (стронций, цезий) и др., является клиноптилолитсодержащий туф (КЛПТ). Клиноптилолит - основной минерал (60-80%), входящий в его состав. Это доступное и имеющее невысокую стоимость сырье представляет собой алюмосиликаты, обладающие трехмерной каркасной структурой, особенностью которой является наличие в системе регулярных полостей и каналов, что и определяет их адсорбционные и ионообменные свойства.

Для грамотной эксплуатации таких крупномасштабных сооружений необходим их предварительный расчет и математическое моделирование, что, в свою очередь, требует детального исследования равновесных и кинетических свойств сорбентов.

Нами была изучена кинетика сорбции Sr^{2+} и ее особенности на КЛПТ различных месторождений: Хонгуруу (Якутия), Холинское (Забайкалье) и Белый Пласт (Болгария) из природных питьевых вод. Исследования кинетики проводили методом «тонкого слоя» [Boyd G.E. et al., 1947], условиями реализации которого является использование малых навесок сорбента и больших объемов раствора.

Экспериментальные данные получены с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на рентгеновском спектрометре AXIOS Advanced (фирмы "PANalytical B.V.", Holland), который обеспечивает возможность количественного определения концентраций элементов от кислорода до урана в диапазоне 10^{-4} - 100 %. Прибор оснащен рентгеновской трубкой с Rh анодом мощностью 3 квт, сканирующим каналом с кристаллами-анализаторами (PE-002-C, PX-1, GeIII-C, LIF-200, LIF-220) и детектирующим устройством, состоящим из проточного и запаянного пропорциональных счетчиков и сцинтилляционного детектора. Анализ проводился с использованием Ka- линий определяемых элементов. Для расчета содержания i-того элемента в пробе использован способ классической эмпирической модели α – коррекции, предлагаемой пакетом программ «Super Q» спектрометра.

Специально для тех задач, которые были поставлены в данной работе, разработана методика количественного определения макрокомпонентов и Sr в КЛПТ для небольших навесок пробы (от 50 мг до 100 мг). Для определения эмпирических коэффициентов в калибровочных уравнениях использованы отечественные и международные стандартные образцы состава (СОС), близкие по своему составу к КЛПТ. Для расширения диапазона концентраций Sr при калибровке были также использованы излучатели, полученные путем добавления оксидов Sr в природные СОС.

Пробы для калибровки готовили в виде таблеток диаметром 10 мм из навески в 100 мг с использованием 20 мг полистирола в качестве связующего вещества в соотношении 5:1. Относительные стандартные отклонения, характеризующие ошибку пробоподготовки, составили: для SiO₂ и Fe₂O₃ < 1%, Al₂O₃ - 3%, K₂O, Na₂O и Sr - 6%, CaO - 9%, TiO₂ и MgO - 15%.

Требовалось оценить, является ли получаемая при этом поверхностная плотность (P_s) достаточной для того, чтобы считать ее удовлетворяющей критерию «насыщенного» слоя, как для макрокомпонентов, так и для стронция. Использована формула для P_s в 1%-ом приближении [Лосев Н.Ф., 1969]:

$$P_s > 4,62 / (\mu_{m1} / \sin\varphi + \mu_{mi} / \sin\psi),$$

где μ_{m1} , μ_{mi} – массовые коэффициенты ослабления первичного (λ_1) и флуоресцентного излучений (λ_i), φ и ψ – углы падения первичного излучения на образец и отбора флуоресцентного излучения. Так как в приборе Axios Advanced эти углы равны 45°, то при массе излучателя 0,12 г и радиусе 0,5 см получаем

$$(\mu_{m1} + \mu_{mi}) > 4,62 / 1,41 * 0,153 = 21,42 \text{ см}^2/\text{г}$$

Таким образом, для любого элемента слой будет насыщенным, если его суммарный коэффициент ослабления будет превосходить величину 21,42 см²/г.

Были рассчитаны средние значения коэффициентов ослабления μ_{mi} для аналитических линий Fe K α и Sr K α для излучателей, изготовленных из сорбентов данного типа, разбавленных полистиролом в соотношении 5:1. Для линии Fe K α μ_{mi} составило 63,43 см²/г. Очевидно (даже без учета ослабления первичного излучения (μ_{m1})), что этот слой для элементов с $Z < 26$ удовлетворяет критерию «насыщенного» слоя.

Рассчитанное среднее значение μ_{mi} для линии Sr K α составило 5,1 см²/г. Что касается массового коэффициента ослабления первичного излучения, падающего на пробу, то с учетом того, в спектрометре с Rh анодом К-серии элементов до Mo (в том числе и Sr K α) возбуждаются, главным образом, Rh K α -излучением, а в изучаемых сорбентах нет значительных количеств тех элементов, длины волн краев поглощения которых короче края поглощения K α серии стронция, то μ_{m1} в первом приближении можно представить в виде функции от массового коэффициента ослабления вторичного излучения (μ_{mi}) [Лосев Н.Ф., 1969]:

$$\mu_{m1} = (\lambda_1 / \lambda_i)^3 \mu_{mi}$$

где λ_1 – в монохроматическом приближении эффективная длина волны первичного излучения. Так как $\lambda_1 < \lambda_i$, то, соответственно, и $\mu_{m1} < \mu_{mi}$. Другими словами, для линии Sr K α данный излучатель представляет собой «ненасыщенный» слой.

Пробы (100 мг), используемые при калибровке Sr, имели макрокомпонентный состав близкий к используемым сорбентам, что обеспечивало, практически, одинаковые коэффициенты поглощения K α - линии этого элемента. Было получено калибровочное уравнение с остаточной погрешностью, определяемой относительным стандартным отклонением в 5%

Однако из-за особенностей постановки эксперимента (метод «тонкого» слоя), образцы сорбентов, передаваемые на анализ, иногда представляли собой навески менее 100 мг (от 50 до 100 мг). Поверхностная плотность излучателей диаметром 1 см и весом 0,06 г (50 мг пробы + 10 мг H₈C₈) составляет 0,0764 г/см². Слой для анализируемого элемента в этом случае будет «насыщенным», если для суммарного коэффициента ослабления выполняется условие:

$$(\mu_{m1} + \mu_{mi}) > 43,2 \text{ г/см}^2$$

Очевидно, что для всех макроэлементов поверхностная плотность и такого излучателя также соответствует условиям «насыщенного» слоя.

Для стронция данный вид анализа соответствует анализу в «промежуточных» слоях, при котором интенсивность аналитической линии при одной и той же концентрации элемента меняется в зависимости от массы излучателя (падает с ее уменьшением). Это, соответственно, приводит к заниженным результатам по содержанию стронция в тех случаях, когда навеска пробы составляет менее 100 мг. Для того, чтобы учесть различие в поверхностной плотности анализируемых образцов и образцов, используемых при калибровке, необходима корректировка данных по содержанию Sr в зависимости от массы излучателя. Для этого были использованы образцы КЛПТ из различных месторождений: Хонгуруу, Холинское, Белый Пласт с известными содержаниями Sr: Хонгуруу-1,85%, Холинское -7,7%, Белый пласт – 7,9%. Приготовлены излучатели массой (проба +полистирол): 30, 60, 80, 100 и 120 мг. Полученные значения коэффициентов пересчета содержания Sr на навеску в 120 мг в зависимости от массы излучателя нанесены на единый график (рис.1). Очевидно, что полученная зависимость описывается общей для всех сорбентов аппроксимирующей функцией параболического типа.

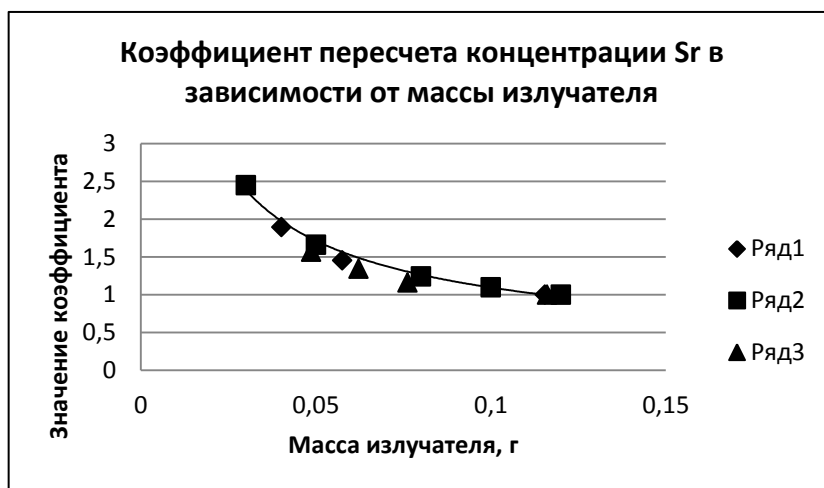


Рис.1 Зависимость коэффициентов пересчета концентрации стронция от массы излучателя: ряд 1 – Белый Пласт, ряд 2 – Хонгуруу, ряд 3- Холинское

С помощью данной методики были исследованы все стадии ионообменного процесса кинетики в деталях на КЛПТ месторождений Хонгуруу, Холинское и Белый Пласт.

Отличительной особенностью ионного обмена на КЛПТ, наиболее заметной в разбавленных (природных) растворах, является наличие 2-х кинетических стадий: относительно быстрая и более медленная (Thompson et al., 1986). При малых скоростях фильтрации раствора время контакта сорбента с раствором увеличивается и 2-ая кинетическая стадия начинает играть существенную роль. При этом появляется возможность проявления и изучения особенностей этой стадии процесса сорбции, которые не были известны ранее.

На рис.2 представлены результаты детального исследования процесса кинетики сорбции Sr^{2+} из питьевой воды с исходной концентрацией стронция $C_{\text{Sr}^{2+}} = 3 \text{ mg/L}$. При этом была использована, как наиболее подходящая для природных условий, NH_4 - форма КЛПТ месторождений Хонгуруу, Холинского и Белый Пласт.

Видно, что начальная стадия кинетической зависимости Sr^{2+} (от начала эксперимента до $t=5-6 \cdot 10^4 \text{ s}$) описывается законом внутридиффузионной кинетики для всех 3-х сорбентов. На основе графического сопоставления экспериментальной кинетической зависимости и теоретической внутридиффузионной [Никашина и др., 1977] были рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии Sr^{2+} на данных сорбентах ($D_{\text{Sr}^{2+}}$). Далее, как видно из

рис.2, во временном интервале от $2.5 \cdot 10^5$ - $5 \cdot 10^5$ сек происходит замедление ионообменных процессов (2-я кинетическая стадия). Затем вновь идет увеличение сорбции Sr^{2+} . И это наблюдается для всех изучаемых КЛПТ. Данный факт обнаружен впервые.

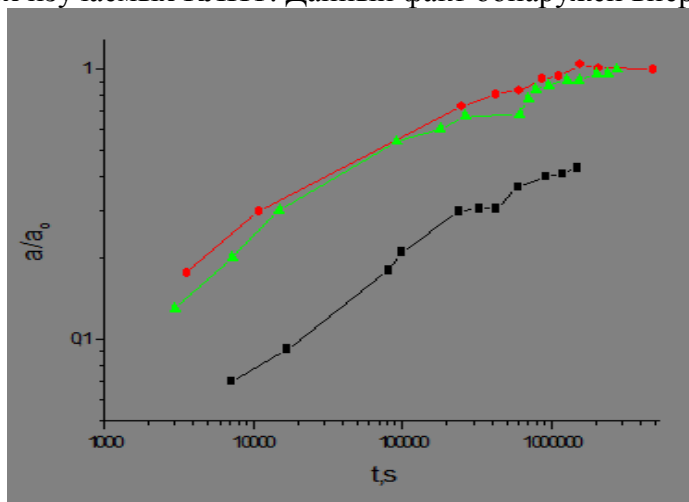


Рис 2. Сорбция Sr^{2+} на NH_4 -форме КЛПТ различных месторождений из питьевой воды в зависимости от времени: Хонгуруу (■), Белый Пласт (▲), Холинское (◆).

Полученные данные будут использованы при создании математической модели, описывающей динамику сорбции Sr^{2+} на КЛПТ с учетом выявленных кинетических особенностей процесса, что позволит создать соответствующую программу и на этой основе рассчитать время защитного действия геохимического барьера в зависимости от различных условий.

Ю.Г. Таций¹, П.С. Федотов¹, М.С. Ермолин¹,
А.И. Иванеев², В.К. Карандашев³

**ОЦЕНКА СОСТАВА И СВОЙСТВ ПЫЛИ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ
КАРАБАШСКОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО КОМБИНАТА**

Yu.G. Tatsy¹, P.S. Fedotov¹, M.S. Ermolin¹, A.I. Ivaneev², V.K.
Karandashev³

**ASSESSMENT OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF DUST IN
THE AREA INFLUENCED BY KARABASH COPPER SMELTING
PLANT**

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
E-mail: tatsy@geokhi.ru; fedotov_ps@mail.ru; mihail.ermolin@gmail.com

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

³ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН

Аннотация. Сделана оценка состава атмосферной пыли, отобранной вблизи медеплавильного комбината. Выявлены чрезвычайно высокие содержания S, Pb, Cu, Zn, Cd, As и других элементов, заметная часть которых (от 0.5 до 45%) находится в водорастворимой форме и легко «высвобождается» в окружающей среде. Методом проточного фракционирования в поперечном поле во вращающейся спиральной колонке выделены фракции пыли с размером частиц >2 мкм, 0.2-2 мкм и <200 нм, которые были охарактеризованы с помощью электронной микроскопии и проанализированы методом ИСП-МС. Показано, что нано- и субмикрочастицы не отличаются повышенными (относительно микрочастиц), концентрациями элементов, присутствующих в выбросах комбината.

Abstract. The composition of the atmospheric dust collected near the copper smelting plant has been assessed. Dramatically high concentrations of S, Pb, Cu, Zn, Cd, As, and other elements were found. The considerable portion of these elements (from 0.5 up to 45%) is present in water soluble forms and can be easily mobilized in the environment. Size fractions of dust (>2 μm, 0.2-2 μm, and <200 nm) were separated using field-flow fractionation in a rotating coiled column, characterized by electronic microscopy, and analyzed by ICP-MS. It is shown that nano- and submicroparticles do not contain increased (as compared to microparticles) concentrations of elements present in plant emissions.

Южный Урал относится к регионам, где развитие промышленности нанесло громадный ущерб окружающей среде. Одним из экологически неблагоприятных является район г. Карабаша Челябинской области, где вокруг Карабашского медеплавильного комбината (КМК) за 100 лет работы в отсутствие очистных сооружений образовалась геотехногенная зона. Остановка комбината, повторный пуск через 9 лет и, наконец, коренная модернизация с резким снижением атмосферных выбросов, делает этот район удобным полигоном по изучению окружающей среды в условиях резкого изменения техногенной нагрузки.

Основным фактором техногенного воздействия на окружающую среду Карабашской геотехногенной системы являются пылегазовые выбросы КМК (аэральный тип техногенеза). Выбросы кислотообразующего диоксида серы и халькофильных металлов (Pb, Zn, Cd, Cu и др.) в виде тонкодисперсных аэрозолей обуславливают формирование «кислых дождей» с pH 3.5-3.8 и аномальными концентрациями металлов в растворимой и нерастворимой (твердофазной) форме. Концентрации растворенных элементов в таких осадках могут в сотни и тысячи раз превышать содержания в фоновых осадках [1]. Твердофазные выпадения можно отобрать путем прокачивания атмосферного воздуха через фильтры или фильтрованием дождевой или талой воды. В первом случае количество пробы крайне мало, а в последних двух выделяют, в основном, нерастворимые формы элементов.

Во время полевого сезона в августе 2013 г. нами были отобраны образцы атмосферной пыли. Пробы отбирали с внешних отливов окон лоджий третьего этажа с различных сторон здания – восточной, обращенной в сторону КМК, и западной,

выходящей на городскую улицу. Масса образцов, отобранных с одинаковой площади (примерно 50 см²) различается – 2.52 г на западной стороне и 0.54 г – на восточной, что можно объяснить добавкой в первом случае дорожной пыли. Расстояние до КМК – около 2 км. Из-за особенностей здания попадание дождевых осадков и снега на отливы маловероятно. В общем случае такого рода пыль существенно отличается от дорожной пыли, которая может присутствовать в образцах (особенно в восточном) лишь в незначительной доле. Основными же источниками являются атмосферные твердофазные выпадения из выбросов медеплавильного комбината, выветривание коренных горных пород и почв и трансграничный перенос частиц минерального и органического происхождения. Отобранные образцы являются интегральными пробами атмосферной пыли, выпадавшей в течение нескольких месяцев.

Валовое содержание элементов в образцах определяли методами атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС и ИСП-МС) после кислотного разложения образцов в автоклаве. Содержание большинства элементов в восточном образце (со стороны КМК) заметно выше, чем в западном. Для обоих образцов содержания основных элементов, присутствующих в выбросах КМК (As, Cd, Cu, Pb, Zn), многократно превышают локальный уровень фоновых содержаний (C_{ϕ}), определенных для Карабашской геотехногенной зоны (рис. 1). Более того, эти содержания значительно выше максимальных концентраций в почвах Карабаша, значительно превышающих ПДК. Концентрации Cu, Zn и Pb сопоставимы с содержанием этих элементов в обедненных рудах. Следует также отметить чрезвычайно высокое содержание As (до 4 г/кг) и серы – 19 и 11 г/кг (1.9 и 1.1%). Все это подтверждает, что основным источником являются техногенные атмосферные выбросы КМК.

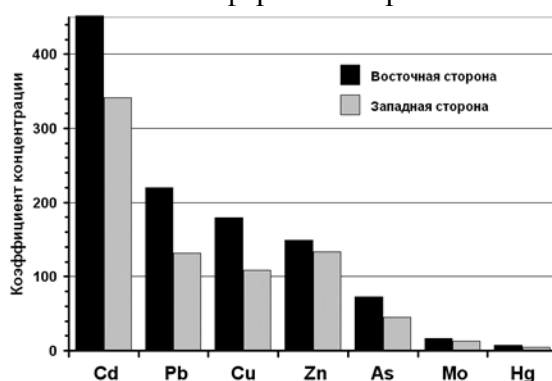


Рис. 1. Коэффициент концентрирования (C/C_{ϕ}) в атмосферной пыли

При оценке экологической обстановки особый интерес представляют водорастворимые формы элементов, которые легко «смываются» с частиц пыли. Анализ полученной при помощи динамического экстрагирования во вращающейся спиральной колонке (ВСК) водной вытяжки образца атмосферной пыли, отобранной с западной, менее грязной стороны, показал, что существенная часть содержащихся в пыли элементов растворяется водой (рис. 2). Среди представленных на рис. 2 элементов S, Zn, Cd, Cu, As, Hg и Pb содержатся в атмосферных выбросах КМК. Фактически это то, что в растворенном виде попадает на ландшафт с дождевой и талой водой и легко включается в биогеохимический цикл. Кроме того, пыль, из которой в водорастворимые формы переходит 46.1% серы, 16.1% цинка, 10.3 кадмия, 2.3% меди, 2.1% мышьяка и 0.5% свинца, представляет особую опасность при попадании в легкие человека, если учесть высокое валовое содержание данных элементов в пыли.

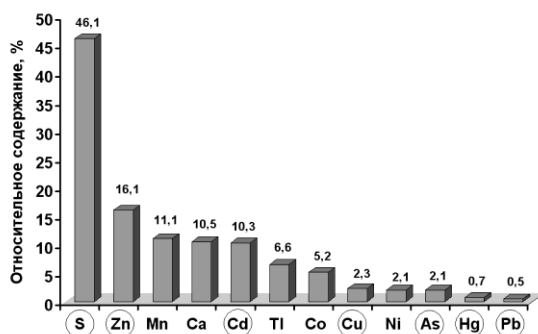


Рис. 2. Содержание водорастворимых форм элементов в образце атмосферной пыли

Для оценки миграции токсичных элементов в окружающей среде и опасности сильнозагрязненной пыли для здоровья человека особое значение имеет изучение распределения элементов между её различными размерными фракциями. Известно, что различные по размеру частицы имеют различную подвижность в окружающей среде, отличаются по составу и обладают различной проникающей способностью в организм человека при дыхании. Частицы размером менее 1 мкм являются наиболее опасными для здоровья вследствие высокой подвижности и проникающей способности. Выделение и разделение нано- и субмикрочастиц, составляющих, как правило, десятые доли процента от массы пыли, является сложной задачей. С помощью препаративных центрифуг сделать это не удастся. Метод седиментации, широко используемый для фракционирования и изучения образцов почвы и пыли, позволяет выделять и разделять фракции частиц размером более 2 мкм. При этом процесс разделения трудоемок, занимает несколько дней и требует введения стабилизирующих суспензию реагентов.

В настоящей работе использован предложенный авторами комбинированный метод изучения распределения элементов между различными размерными фракциями природных образцов, включающий выделение фракций частиц различного размера во вращающейся спиральной колонке и их последующий элементный анализ [2]. Оптимизированы условия выделения весовых количеств фракций нано-, субмикро- и микрочастиц пыли Карабаша в ВСК. При фракционировании образцов для каждого опыта брали навеску 100 мг. В качестве подвижной фазы (жидкости-носителя) использовали деионизированную воду без каких-либо дополнительных реагентов. При ступенчатом увеличении скорости потока подвижной фазы были выделены три фракции частиц. Гранулометрический состав фракций был определен методом статического светорассеяния (СС). По данным СС первая фракция представлена частицами размером менее 200 нм, вторая фракция – частицами размером 0.2–2 мкм, третья фракция – частицами размером более 2 мкм (рис. 3). Кроме того, фракции были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4), отфильтрованы, взвешены и проанализированы с помощью ИСП-МС и ИСП-АЭС. Масса выделенных фракций частиц размером менее 200 нм, 0.2–2 мкм и более 2 мкм составила 0.1, 0.6 и 99.3 мг, соответственно, т.е. основная масса пыли представлена частицами размером более 2 мкм.

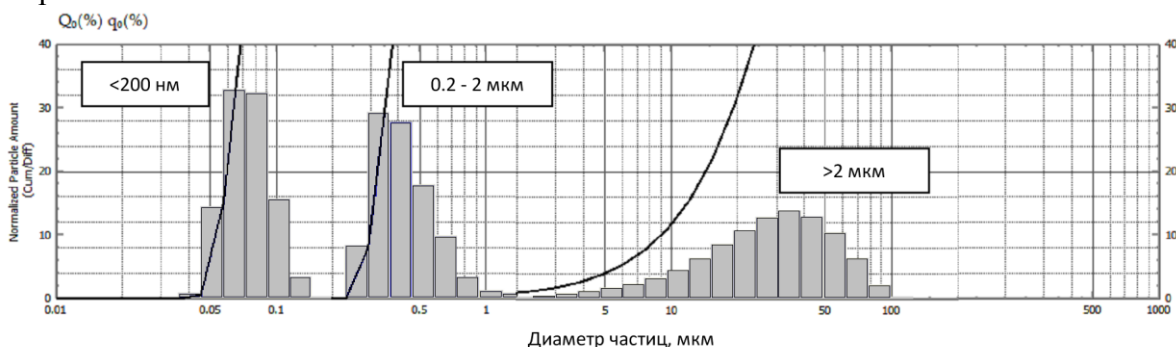


Рис. 3. Оценка гранулометрического состава выделенных фракций пыли методом статического светорассеяния

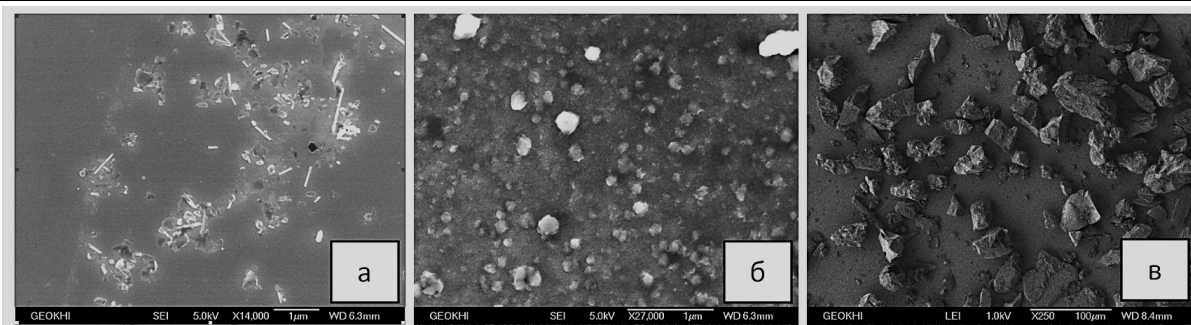


Рис. 4. Микрофотографии различных фракций пыли: а – < 200 нм, б – 0.2–2 мкм, в – > 2 мкм

ИСП-МС анализ полученных фракций показал неравномерное распределение элементов. Так, содержание породообразующих элементов (Mg, Al, Ca и Fe) возрастает с увеличением размера частиц, их во фракции с размером частиц более 2 мкм в среднем в 2-5 раз выше, чем во фракции частиц размером менее 200 нм.

Элементы техногенного происхождения (из выбросов КМК) ведут себя по-разному. Несмотря на большую площадь поверхности наночастиц и, следовательно, их повышенную сорбционную способность, содержание в них элементов, выбросами которых характеризуется КМК, оказалось ниже, чем во фракции микрочастиц. Такая закономерность оказалась несколько неожиданной – в ранее изученных образцах московской уличной пыли нано- и субмикрочастицы отличались повышенным (относительно микрочастиц) содержанием тяжелых металлов [3]. В нашем случае содержание таких элементов как S, Cu, Zn, Pb, Cd, As, Cr, Ni также возрастает с увеличением размера частиц, а концентрация серы и меди во фракции частиц размером более 2 мкм до 6 раз выше, чем во фракции частиц размером менее 200 нм (рис. 5А). Разница в концентрациях Zn, Pb, As, Cr, Ni выражена значительно слабее, а для Cd практически отсутствует. Интересно, что в двух мелких фракциях концентрации всех этих элементов, за исключением Cu, меняются незначительно. Следует отметить обратный характер изменения содержания Ag и Sn, концентрации которых возрастают с уменьшением размера частиц (рис. 5Б).

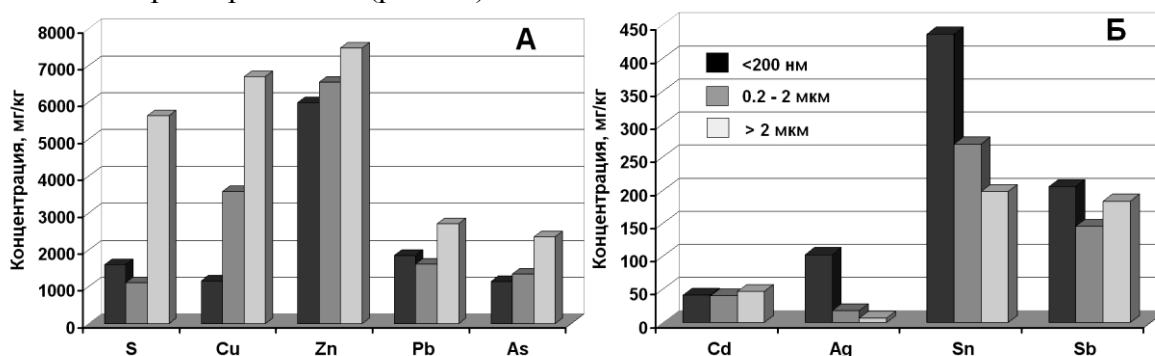


Рис. 5. Содержание элементов в различных гранулометрических фракциях западного образца атмосферной пыли

Таким образом, предварительные результаты исследования образцов атмосферной пыли выявили чрезвычайно высокие содержания серы, кадмия, мышьяка, цинка, меди, свинца и других элементов, заметная часть которых находится в водорастворимой форме и легко «высвобождается» в окружающей среде. Высокие концентрации этих элементов, несомненно, указывают на наличие действующего источника загрязнения в районе отбора проб. Показано, что нано- и субмикрочастицы не отличаются повышенными (относительно микрочастиц), концентрациями элементов техногенного происхождения, присутствующих в выбросах КМК.

Предложенный комбинированный метод изучения распределения элементов между различными по миграционной способности размерными фракциями природных образцов имеет большой потенциал для экоаналитических исследований.

Литература

1. Гашкина Н.А., Таций Ю.Г., Удачин В.Н., Аминов П.Г. Биогеохимическая индикация загрязнения окружающей среды (на примере влияния крупного медеплавильного комбината) // Геохимия. 2015. № 3. С. 264-275.
2. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Katasonova O.N. Field-flow fractionation of nano- and microparticles in rotating coiled columns // J. Chromatogr. A. 2015. V.1381. P. 202-209.
3. Fedotov P.S., Ermolin M.S., Karandashev V.K., Ladonin D.V. Characterization of size, morphology and elemental composition of nano-, submicron, and micron particles of street dust separated using field-flow fractionation in a rotating coiled column // Talanta. 2014. V.130. P. 1-7.

А.В. Соколова, М.П. Патапович, Ж.И. Булойчик, А.А. Минько, А.П. Зажогин

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОСЛОЙНОГО СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

**A.V. Sokolova, M.P. Patapovich, J.I. Buloichik, A.A. Minko, A.P. Zajogin
DEVELOPMENT OF THE TECHNOQUES FOR ESTIMATION OF LAYER-BY-LAYER ELEMENTAL CONTENT IN PLANT OBJECTS WITH THE USE OF LASER SPECTRAL ANALYSIS**

Белорусский государственный университет, 220030 Минск, пр-т Независимости, 4,
E-mail: zajogin_an@mail.ru

Аннотация. Разработана методика послойного спектрального анализа растительных объектов (черника, брусника), позволяющая определять содержание Ca при возбуждении спектров сдвоенными лазерными импульсами. Использование данной методики позволяет изучать послойное распределение кальция в растительных объектах и определять режимы питания в течение определенного промежутка времени.

Abstract. The method of layer-by-layer spectral analysis when spectra are excited by double laser pulses enabling one to estimate the content of Ca in vegetable objects (bilberries and red bilberries) has been proposed. This method also makes it possible to establish the nourishment regimes during a particular time interval.

Одним из наиболее перспективных направлений развития лазерной спектроскопии является использование в качестве источника возбуждения спектров сдвоенных лазерных импульсов. При использовании двухимпульсного лазера для анализа растительных образцов процессы пробоподготовки и анализа объединены в едином цикле. Поглощение образцом сфокусированного излучения дозированной энергии первого импульса сопровождается локальным нагревом поверхности до температуры деструкции и частичным разрушением органической основы. При приходе с задержкой второго импульса из серии происходит продвижение фронта деструкции вглубь образца со скоростью, зависящей от плотности облучения и потерь энергии, а также расширение зоны поражения за счет релаксационных процессов внутрь образца, поглощение излучения газообразными продуктами деструкции в канале пробоя и возбуждение газообразных продуктов [1, 2].

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Он обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного интервала между сдвоенными импульсами (0-100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами можно менять с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусируется на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки равен примерно 50 мкм. Используя расфокусировку излучения, можно увеличить область обработки до 2 мм.

В качестве объектов исследования для разработки методик экспресс-анализа послойного содержания элементов в растительных объектах использованы высушенные образцы кустов черники миртолистной (*Vaccinium myrtillus* L), семейства *Вересковые* (*Ericaceae*) и брусники (*Vaccinium vitis-idaea*), взятые на территории учебной географической станции «Западная Березина» Воложинского района Минской области. Образцы отобраны в летний период.

Несмотря на высокую семенную продуктивность кустов, семенное возобновление черники обыкновенной затруднено, так как семена прорастают весной только при наличии

строго определенных условий. Растут кусты медленно: за лето примерно на 1 см.

Черника не культивируется. Для нее необходимы естественные природные условия. В природных условиях черника размножается преимущественно вегетативным путем с помощью корневищ. Для черники обыкновенной характерно образование длинных корневищ, из которых формируются новые кусты. Они, в свою очередь, также образуют корневища, на которых появляются кусты следующего порядка, процесс повторяется. Таким образом, эта своеобразная колония находится в состоянии постоянного обновления.

Длительность жизни черники, состоящей из нескольких поколений вегетативно образовавшихся кустов, может достигать нескольких сотен лет. Такую продолжительность жизни имеют, правда, не отдельные кустики, а целый клон, т. е. множество кустов, соединенных под землей корневищами. Отдельный кустик живет лет пять-семь, редко больше. Листья черники живут относительно недолго, от весны до осени. В первые годы молодая черника не сбрасывает листьев, вечнозеленой она может быть до 10 лет.

Листья и побеги употребляют при начальных формах диабета, так как содержащийся в них гликозид неомиртиллин обладает способностью понижать содержание сахара в крови. Побеги черники входят в состав противодиабетического сбора «Арфазетин» вместе с крапивой, фасолью и клевером [3].

Так как куст черники растет примерно десять лет, то это должно приводить к неравномерному послойному накоплению отдельных элементов в разных частях куста. Оценивая концентрации элементов в листьях, можно судить о наиболее благоприятных периодах накопления растением химического элемента. Естественно, на количественное содержание элементов также оказывают влияние внешние воздействия (осадки, пыль).

У брусники листья сохраняются на растении гораздо дольше — два-три года, несколько раз перезимовывают под снегом, накапливают и хранят информацию об изменениях экологической обстановки в лесу.

Для проведения аналитических исследований использовали ствол в образцах черники и жилку листа в образцах брусники.

Послойный анализ образцов проводили при различных энергиях и временных интервалах между импульсами. Оценены интенсивности спектральной линии Ca (393,239 нм) для десяти последовательных слоев в исследованных образцах брусники. Для черники проведено послойное определение кальция в различных точках по длине ствола примерно через 0,5 см.

Проведенные исследования показали, что наиболее сильными линиями в спектрах образцов являются ионные линии Ca II ($\lambda = 393,367$ нм, $\lambda = 396,847$ нм). Линии Mg II ($\lambda = 384,824$ нм, $\lambda = 385,040$ нм) проявляются в спектрах значительно слабее.

На рисунке 1 приведены результаты послойного определения кальция для черники (10 точек по длине ствола) и брусники (1 точка жилки). Энергия импульсов лазерного излучения 30 мДж, временной интервал между ними - 8 мкс.

Как видно, в образцах черники наибольшая концентрация кальция наблюдается в верхних слоях, при этом она примерно одинакова для точек 1 и 2, соответствующих нижней части ствола куста черники. Такая же картина характерна и для нижней части центральной жилки листа брусники. Подтверждается, что процесс накопления кальция происходит периодически, естественно, в летнее время.

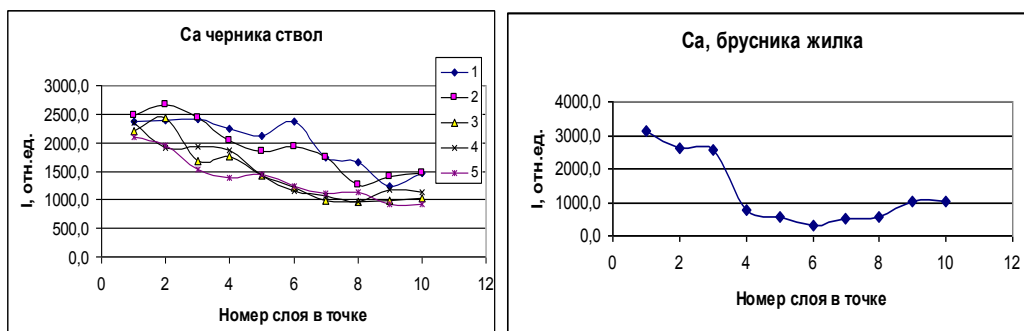


Рисунок 1. Послойные изменения интенсивности линии кальция в образцах

Следует отметить, что общее количество определяемых элементов очень мало. Так, при диаметре пробиваемого отверстия порядка 100 мкм общее количество выброшенного в пароплазменное облако Ca, Mg примерно равно 10^{-10} грамма. Определенное усиление интенсивности линий дает небольшая расфокусировка лазерного пучка. Для повышения чувствительности определения на два - три порядка следует увеличить количество накоплений по площади образца в соответствующее число раз [3].

Нами найдено, что при подборе определенных условий проведения эксперимента (расфокусировка лазерного пучка, суммирование результатов от 10 до 100 точек по поверхности) в спектрах образцов проявляются линии железа Fe I ($\lambda = 385,99$ нм) и алюминия Al I (396,153 нм). Полученные результаты приведены на рисунке 2.

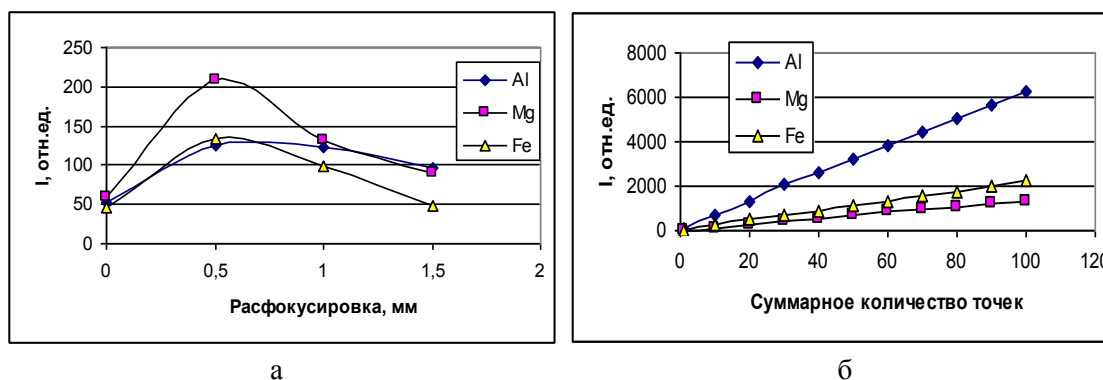


Рис.2. Зависимость интенсивности линий Al, Mg и Fe от расфокусировки лазерного пучка (а); от суммарного количества точек (б).

Полученные качественные результаты показывают, что при использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования при воздействии первого импульса накладываются процессы нагрева и испарения аэрозолей, вызванные вторым импульсом. Общей чертой всех моделей, описывающих пробы в аэродисперсных средах, является нагрев и испарение аэрозольных частиц. В большинстве случаев аэрозольные частицы рассматривают как фактор, облегчающий пробы за счет развития электронной лавины в продуктах разрушения частиц [4].

Исследование процессов поступления элементов с поверхности пористых тел показало, что природа подобных процессов определяется как отличием физико-химических свойств элементов, так и взаимодействием лазерных импульсов на поверхности и в объеме пористого тела.

Выполненные нами спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела при воздействии на нее двух последовательных импульсов, показали возможность определения содержания важных жизненно необходимых элементов в растительных образцах с хорошей чувствительностью.

Использование данной методики позволяет изучать послойное распределение элементов в растительных объектах, определять режимы питания, изучать влияние изменения экологической обстановки на биологические объекты в различные временные сроки.

Литература

1. Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск. 1990.
2. Патапович М. П., Булойчик Ж.И. Лазерный искровой спектральный анализ водных растворов кальция при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на пористые тела. //Вестник БГУ. Сер. 1. Физика. Математика. Информатика. - 2009. - № 3. - С. 14-17.
3. Блинова К. Ф. и др. Ботанико-фармакогностический словарь Справ. пособие / Под ред. К. Ф. Блиновой, Г. П. Яковлева. — М.: Высш. шк., 1990. — С. 257.
4. Н.Е. Каск, Е.Г. Лексина, С.В. Мичурин, Г.М. Федоров, Д.Б. Чопорняк. Эффективность образования фрактальных структур при лазерном испарении. // Квантовая электроника. – 2002 – Т. 32. - № 5. - С. 437-442.

Т.И. Сиromля
ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ И СЕРЫХ ЛЕСНЫХ ПОЧВАХ ПРИОБСКОГО ПЛАТО

T.I. Siromlya
FRACTIONAL COMPOSITION OF COMPOUNDS OF CHEMICAL ELEMENTS IN SOD-PODZOLIC AND GRAY FOREST SOILS OF PRIOBSKOYE PLATEAU

ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, 630090, Новосибирск,
пр. академика Лаврентьева, д. 8/2, т. (383) 3639015, факс (383) 3639025.
E-mail: tatiana@issa.nsc.ru

Abstract. Forms of chemical elements was investigated in sod-podzolic and gray forest soils of Priobskoye plateau. The comparative analysis of fractionation methods was made. The regional characteristics were specified and the role of soil components was studied.

Исследования форм соединений тяжелых металлов (ТМ) в почвах и механизмов их трансформации начались уже более полувека назад, но актуальность их растет в связи с необходимостью получения адекватной оценки современного состояния почв, прогнозирования возможных процессов миграции и аккумуляции ТМ, поиска путей их улучшения [1-3 и др.].

При сравнении методов последовательного и параллельного фракционирования к преимуществам первого относят уменьшение погрешностей (связанных с естественным варьированием почвенных свойств) и получение более полной информации, поскольку экстрагирование ведется вплоть до извлечения самых консервативных фракций ТМ, но при этом отмечают, что применение серии последовательных экстракций сильно отдаляет систему почва-раствор от исходного равновесного состояния и уменьшает степень селективности [1-4 и др.]. Т.М. Минкина [2] разработала комбинированную схему фракционирования – последовательное фракционирование по Тэссиеру совместно с параллельным по Соловьеву, которая получает все более широкое распространение в настоящее время.

В последние годы уже доказано, что все методики фракционирования достаточно условны и не позволяют получить истинную картину распределения ТМ в почвах по формам нахождения [5, 6 и др.]. Но в настоящее время они являются наиболее быстрым и доступным способом оценки состояния ТМ в почвах, дают правильные представления об относительной устойчивости различных форм соединений в почве в целом и с этой точки зрения представляют значительный интерес для сравнительного изучения роли отдельных компонентов почвы в связывании металлов. Современное направление работ выражается не в поиске "наилучших" химических экстрагентов, а в установлении особенностей действия "стандартных" экстрагентов на почвы, резко различающиеся по химии и минералогии [5].

В Сибирском регионе работы по исследованию фракционного состава химических элементов в почвах начаты сравнительно недавно и являются очень актуальными, особенно принимая во внимание необходимость учета региональных особенностей состояния элементов в почвах.

Объектами исследования явились серые лесные и дерново-подзолистые почвы. Образцы были отобраны по стандартным методикам, содержание физической глины определяли по ГОСТ 12536-79, $pH_{\text{сол}}$ – по ГОСТ 26483-85, подвижную форму ТМ – по РД 52.18.289-90, валовое содержание ТМ – разложением в автоклавах смесью

концентрированных кислот: HNO_3 , HF и HClO_4 . Определение содержания ТМ проводили методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе Квант-2А.

В нашей работе было проведено сравнение двух схем последовательного фракционирования (табл. 1), существенно различающиеся составом экстрагирующих растворов и их воздействием на почву: схемы МакЛарена в модификации Ладонина [7] с дополнениями [8] (для удобства сравнения содержание непрочного и прочного связанного с органическим веществом фракций суммировали, как и содержание фракций, связанных с аморфными и окклюдируемыми оксидами/гидроксидами Fe и Mn) и схемы Тэссиера. Метод МакЛарена традиционно считается более селективным, так как для выделения фракций ТМ, связанных с органическим веществом и железистыми минералами, используются более мягкие экстрагирующие растворы, чем в методе Тэссиера, который теоретически должен обеспечить более полное извлечение ТМ из почвы. Д.В. Ладонин и др. [7, 9, 10 и др.] рекомендуют отдать предпочтение методу МакЛарена с точки зрения удобства проведения анализа и меньшей аналитической ошибки (в методе Тэссиера применяется многократное выпаривание раствора, перенесение навески из одной посуды в другую, использование термически устойчивого хлорида магния, мешающего проведению атомно-абсорбционного определения ТМ). Однако система Тэссиера включена в комбинированную схему фракционирования Т.М. Минкиной [2], а также широко используется в Европе наряду с методом BCR, который в принципе следует схеме Тэссиера.

Таблица 1

Схема фракционирования

№ фр.	Фракции по методу МакЛарена (в модификации)	Фракции по методу Тэссиера
1	Обменная (0,1 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)	Обменная (1 М MgCl_2)
2	Специфически сорбированная (2,5% CH_3COOH)	Связанная с карбонатами (1М CH_3COONa)
3*	Связанная с органическим веществом (слабо связанная (0,1 М EDTA) и прочносвязанная (0,1 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0,1$ М NaOH))	Связанная с аморфными оксидами/гидроксидами Fe и Mn (0,04 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 25% CH_3COOH)
4*	Связанная с оксидами/гидроксидами Fe и Mn (аморфными (0,2 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0,2$ М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) и окристаллизованными (0,2 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0,2$ М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 0,1$ М аскорбиновая к-та при УФ))	Связанная с органическим веществом (0,02 М $\text{HNO}_3 + 30\%$ H_2O_2 , pH 2, затем 3,2 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в 20% HNO_3)
5	Остаточная фракция ($\text{HF} + \text{HNO}_3$)	Остаточная фракция ($\text{HF} + \text{HClO}_4$, затем HNO_3)

Примечание: *в методиках различается порядок выделения фракций.

Серые лесные почвы относятся к зональным почвам северной лесостепи Обского правобережья. Они составляют основу почвенного покрова третьей надпойменной террасы Оби и склонов лессового плато, формируются на повышенных формах рельефа в восточной части Академгородка под березовыми лесами и остепненными лугами, а также землями сельскохозяйственного использования. Серые лесные почвы, отобранные в березовом лесу в районе Ботанического сада Академгородка, обладают следующими характеристиками: содержание гумуса – 2,7%, количество физической глины – 18,7%, $\text{pH}_{\text{водн}}$ – 5,9. Дерново-подзолистые почвы азональны, но исходно занимали около 85% площади почвенного покрова Академгородка, что обусловлено их приуроченностью к долине р. Обь, где на формирование почв влияют не зональные, а локальные факторы, связанные с близостью реки и литолого-геоморфологической спецификой территории [11]. Пробы данного типа почв, отобранные в сосново-березовом лесу возле опытных полей ИЦиГ Академгородка, обладают следующими характеристиками: содержание гумуса – 2,3%, количество физической глины – 15,8%, $\text{pH}_{\text{водн}}$ – 6,4. Загрязнение тяжелыми металлами в почвах не обнаружено, содержание подвижной формы никеля и свинца ниже ПДК, обеспеченность

Секция 6. Методы определения химических элементов и их соединений в природных и техногенных объектах

по меди – средняя, по цинку – очень низкая.

Распределение ХЭ по фракциям в незагрязненных почвах зависит как от природных факторов (состава почвообразующих пород, особенностей почвообразовательных процессов, физико-химических свойств почв и т.д.), так и от химических свойств элементов, определяющих их сродство к различным почвенным компонентам. На рисунке 1 приведен относительный фракционный состав форм соединений ТМ, что позволяет лучше оценить схожесть и различия фракционного состава по сравнению с представлением информации в виде абсолютных величин содержания выделенных фракций.

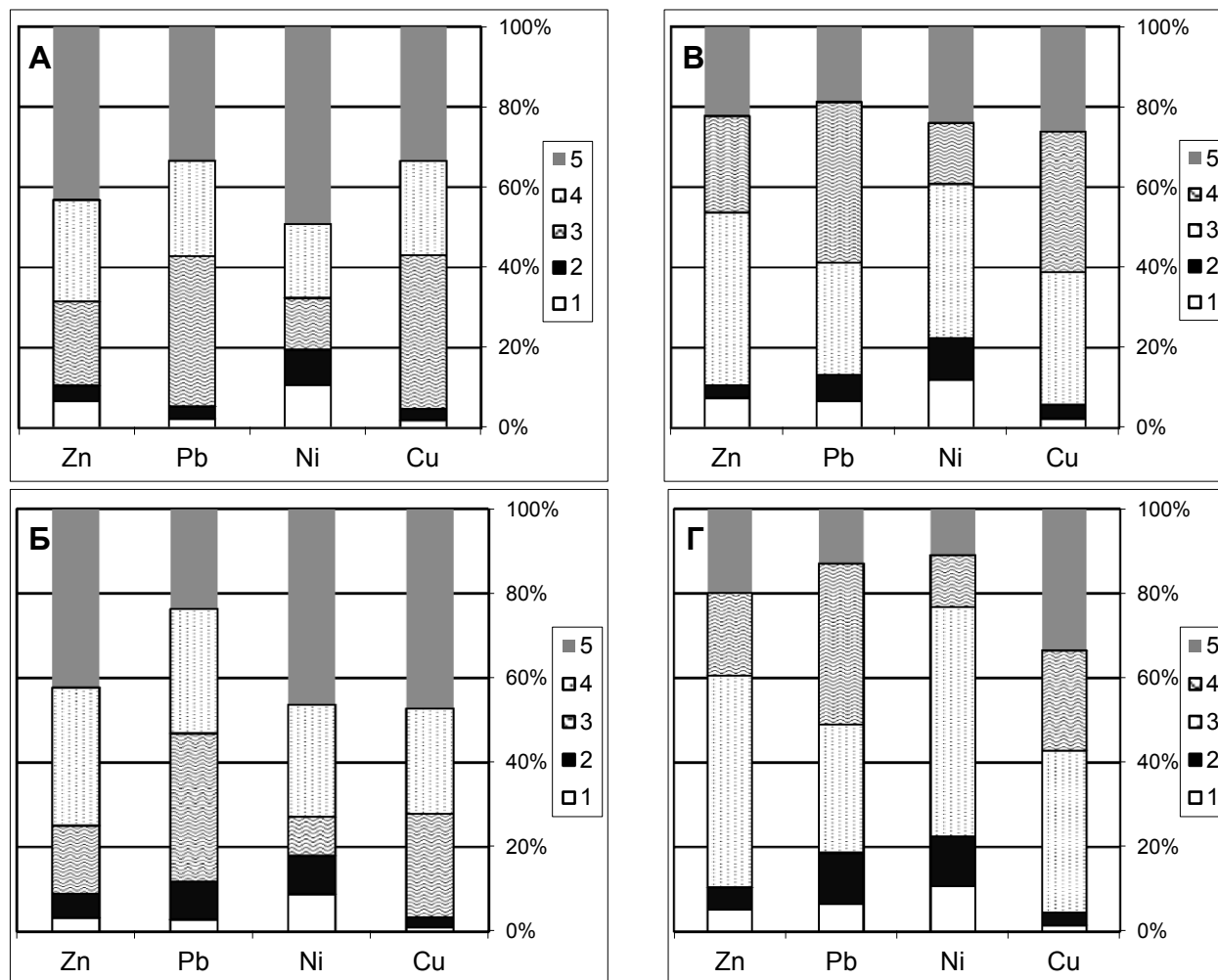


Рисунок 1. Фракционный состав форм соединений ТМ, % от суммы фракций (серая лесная почва: А – по МакЛарену, В – по Тэссиеру; дерново-подзолистая почва: Б – по МакЛарену, Г – по Тэссиеру)

Исследованные почвы по своим характеристикам очень близки – в серых лесных почвах чуть больше гумуса и физической глины, но несколько ниже $pH_{водн}$, валовое содержание исследуемых ТМ практически совпадает, поэтому можно было ожидать значительного сходства фракционного состава, что и подтверждает рисунок 1.

В серых лесных почвах (фракционирование по МакЛарену) примерно 40% Cu и Pb связано с органическим веществом, чуть больше 30% приходится на остаточную фракцию, около 20 % закреплены железистыми минералами, подвижных соединений очень мало. Zn и Ni более подвижны, но не проявляют такого сродства к органическому веществу, почти половина их находится в кристаллических решетках глинистых минералов. В дерново-подзолистых почвах наблюдается в целом близкое распределение, но у всех ХЭ немного выше содержание фракции, связанной с железистыми минералами. Количество остаточной

фракции несколько ниже у Pb, но выше – у Cu (при одновременном уменьшении доли фракции, связанной с органическим веществом).

При использовании методики Тэссиера наблюдается иная картина. Несколько возрастает доля подвижных фракций всех исследованных ХЭ и значительно снижается доля остаточной фракции (в 1,5-4,5 раза). Наиболее существенные различия проявляются для форм, связанных с органическим веществом и железистыми минералами. Это, вероятно, связано не с действительным распределением ионов ТМ между почвенными компонентами, а с особенностями проведения фракционирования, в том числе с последовательностью выделения фракций, что уже отмечалось выше – по методу МакЛарена сначала извлекается фракция, связанная с органическим веществом, а по методу Тэссиера – связанная оксидами/гидроксидами Fe и Mn.

Таким образом, фракционный состав соединений Cu, Pb, Ni, Cd в серых лесных и дерново-подзолистых почвах Приобского плато значительно различается в зависимости от используемого метода фракционирования, что вполне соответствует литературным данным для других регионов [7, 9, 10, 12]. При этом общие закономерности фракционного состава соединений отдельного элемента слабо зависят от применяемого метода.

Литература

1. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682-692.
2. Минкина Т.М. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влияние природных и антропогенных факторов: Дис. ... д-ра биол. наук. – Ростов-на-Дону, 2008. 425 с.
3. Сиромля Т.И. К вопросу о подвижных формах соединений химических элементов в почвах // Сибирский экологический журнал. 2009. № 2. С. 307-318.
4. Манджиева С.С. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона как показатель их экологического состояния. Автореф. дис... канд. биол. наук. – Ростов-на-Дону, 2009. 24 с.
5. Водяницкий Ю.Н. Методы последовательной экстракции тяжелых металлов из почв – новые подходы и минералогический контроль (аналитический обзор) // Почвоведение. 2006. № 10. С. 1190-1199.
6. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 2009. – 95 с.
7. Ладонин Д.В., Пляскина О.В. Изменение фракционного состава меди, цинка, кадмия и свинца в некоторых типах почв при полиэлементном загрязнении // Почвоведение. 2001. № 1. С. 1-14.
8. Сиромля Т.И. Формы соединений тяжелых металлов в серой лесной почве Новосибирского Академгородка // Мат. всеросс. научной конф. «II Ковалевские молодежные чтения «Почва как базовый компонент наземных экосистем»». – Новосибирск: «Окарина», 2013. – С. 244-247.
9. Ладонин Д.В., Карпухин М.М. Сравнение двух методов фракционирования соединений тяжелых металлов в почвах // Сборник тезисов Международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв». – М.: МГУ, 2004. С. 358-360.
10. Ладонин Д.В., Карпухин М.М. Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах, загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // Почвоведение. 2011. № 8. С. 953-965.
11. Динамика экосистем Новосибирского Академгородка. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. 438 с.
12. Бурачевская М.В. Фракционный состав соединений тяжелых металлов в черноземах обыкновенных Нижнего Дона: Дис. ... канд биол. наук. – Ростов-на-Дону, 2014. 200 с.

Т.И. Сиромля, М.А. Мяделец
ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В
ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЯХ

T.I. Siromlya, M.A. Myadelets
FORMS OF COMPOUNDS OF CHEMICAL ELEMENTS IN MEDICINAL
PLANTS

ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, 630090, г. Новосибирск,
пр. ак. Лаврентьева, 8/2, тел.: 8(383)363-90-15. E-mail: tatiana@issa.nsc.ru

Abstract. A comparative study of the content of chemical elements in the native plant material (*Plantago major* L., *Artemisia sieversiana* Willd) was made, and the degree of extraction of dosage forms depending on the extractant type was specified.

Дополнительным источником микроэлементов для человека может служить лекарственное растительное сырье. Микроэлементы в лекарственных растениях находятся в наиболее усвояемой органически связанной форме и сбалансированном сочетании [1]. Фармакологическое действие биологически активных веществ лекарственных растений успешно сочетается с действием минеральных веществ. Вместе с тем наличие в нативном растительном сырье необходимых микроэлементов не гарантирует их присутствия в получаемых лекарственных формах, поскольку извлечение химических элементов из сухого сырья в жидкую форму (настой или отвар) регулируется сложными физико-химическими процессами, которые зависят от большого числа факторов [2]. Также установлено, что в лекарственные формы переходит лишь некоторая доля тяжелых металлов, способных накапливаться в растениях в концентрациях, значительно превышающих допустимые уровни потребления [3].

Цель работы – изучение содержания химических элементов (ХЭ) в нативном лекарственном сырье растений антропогенных экосистем и степени их извлечения в зависимости от вида экстрагента.

Объектами исследования являлись образцы лекарственного растительного сырья подорожника большого (*Plantago major* L.) (листья) и полыни Сиверса (*Artemisia sieversiana* Willd) (надземная часть), собранные в фазу цветения на территории г. Новосибирска, в населенных пунктах Новосибирской области (НСО) и возле крупных автомагистралей региона (в табл. 1 – колонка номер I). Для сравнения были дополнительно исследованы образцы *P. major* из г. Руза (Московская область) (II), г. Анапа (Красноярский край) (III), г. Барнаул (Алтайский край) (IV) и Тюменского государственного природного заказника (Тюменская область) (V).

Общую зольность и количество золы, не растворимой в 10% HCl, определяли общепринятыми методами [5]. Содержание ХЭ в солянокислых экстрактах, водных отварах и спиртовых настоях, приготовленных согласно Государственной фармакопее (ГФ) [5], анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Определение общего количества ХЭ проводили методом атомно-эмиссионного спектрографического анализа с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном после сухого озоления. Содержание ХЭ приведено в пересчете на воздушно-сухие образцы. Все анализы выполнены в трех аналитических повторностях.

Для оценки перехода ХЭ в фитопрепараты была рассчитана степень извлечения α (отношение содержания ХЭ, извлекаемого экстрагентом, к валовому содержанию ХЭ в растительном сырье $\times 100\%$).

При исследовании вымытых листьев *P. major* было установлено, что по общей зольности и содержанию золы, нерастворимой в 10 % HCl, все растительное сырье соответствует нормам ГФ. Общее содержание нормируемых ХЭ (табл. 1) во всех

IX Международная биогеохимическая школа

исследованных образцах не превышает значений ПДК для биологически активных добавок на сухой растительной основе, нормируемых СанПиН 2.3.2.1078-01, что соответствует ранее полученным данным [4]. Прослеживается относительное постоянство элементного химического состава: в пробах из Тюменской области достоверно ниже содержание Al, Fe и Mo, в образцах из Анапы больше Na, Sr, Cu, Zn и Nb, каких-либо других статистически значимых различий не отмечено. Для проб НСО коэффициент вариации общего содержания большинства из исследованных 33 ХЭ не превышает 50% (более 50% – Al, Fe, Mn, Mo, Nb, Ti; более 100% – Cr, Sn).

Таблица 1

Общее содержание химических элементов ($M \pm m$) в растительном сырье, мг/кг

ХЭ	<i>A. sieversiana</i>	<i>P. major</i>				
		I	II	III	IV	V
Al	2154±589/770±117	634±90	625±100	559±88	636±112	137±97
Ba	29±6	178±13	105±8	87±9	142±12	264±24
Be	0,10±0,02	0,08±0,01	0,08±0,01	0,10±0,01	0,08±0,01	0,07±0,01
B	30,8±4,3	30,7±1,2	26,7±2,1	33,0±2,3	26,9±1,4	21,5±1,8
Ca	15180±1326	27553±1441	25291±1584	34110±1547	24498±1488	22721±1455
Cd	0,75±0,13	0,48±0,04	0,45±0,04	0,45±0,04	0,38±0,05	0,46±0,03
Ce*	<2,0-17,3*	<2,0-6,1*	3,9±0,4	5,3±0,4	3,8±0,3	< 2,0
Co	0,83±0,14/0,45±0,07	0,50±0,03	0,56±0,04	0,43±0,05	0,49±0,03	0,35±0,04
Cr	0,82±0,16	0,60±0,15	0,29±0,12	0,37±0,14	0,38±0,17	0,17±0,11
Cu	18,1±2,5	10,7±1,2	14,0±1,5	65,8±5,4	17,1±2,1	12,7±1,7
Fe	934±244	272±34	260±37	252±35	258±41	70±28
Ga	0,57±0,18	0,31±0,03	0,23±0,03	0,30±0,03	0,29±0,04	0,27±0,03
K	45500±4170/32930±2990	36095±1523	38655±1872	41538±2114	27007±1687	50787±2245
La	2,31±0,49	1,96±0,10	2,10±0,10	2,47±0,09	1,95±0,08	2,06±0,11
Mg	2957±254	3057±136	3133±157	4305±174	3836±128	3698±165
Mn	67,2±19,1	30,0±4,4	25,9±3,8	27,4±4,2	37,8±3,9	46,6±4,3
Mo	1,02±0,13	2,29±0,27	2,18±0,21	2,85±0,25	1,78±0,24	0,95±0,12
Na	1003±386	225±21	227±32	5640±587	227±35	102±22
Nb	0,35±0,13	0,12±0,02	0,10±0,01	1,58±0,08	0,06±0,01	0,07±0,01
Ni	3,47±0,63	1,53±0,09	1,47±0,09	2,35±0,10	1,55±0,09	2,90±0,11
P	3362±482	3702±279	4972±312	6413±508	2533±254	4173±452
Pb	1,35±0,35	0,76±0,06	0,49±0,07	0,68±0,08	1,10±0,08	0,68±0,07
Sc	0,41±0,07/0,22±0,03	0,24±0,02	0,22±0,02	0,30±0,02	0,28±0,02	0,13±0,01
Si	5657±1584	2010±168	2860±184	2289±178	1697±154	1287±124
Sn*	<0,1-2,08*	< 0,1-1,8*	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Sr	67±7	221±16	135±14	629±58	204±18	169±17
Ti	88,8±22,4	27,6±3,7	53,6±5,4	24,0±2,8	27,6±3,2	10,8±2,1
V	4,49±1,11/1,74±0,20	1,19±0,13	1,44±0,11	1,18±0,14	1,00±0,11	0,68±0,09
Y	1,84±0,77	0,64±0,06	1,02±0,08	0,56±0,05	0,63±0,06	0,55±0,05
Yb	0,25±0,16	0,06±0,01	0,09±0,01	0,05±0,01	0,06±0,01	0,04±0,01
Zn	39,7±4,8	31,7±2,9	17,8±3,1	67,8±5,8	24,5±2,5	19,2±2,2
Zr	2,73±1,70	2,86±0,21	5,52±0,32	3,11±0,20	2,62±0,24	2,18±0,22
Зола, %	15,5±0,8/11,5±0,4	15,7±0,3	14,4±0,2	15,2±0,1	12,0±0,3	14,9±0,2

Примечание. * – размах варьирования (рассчитать другие параметры не представляется возможным). Жирным шрифтом выделены содержания ХЭ, которые статистически значимо отличаются от остальных. У *A. sieversiana* для «запыленных» и «чистых» растений отдельно приведены статистически значимо отличающиеся значения.

В солянокислых экстрактах сохраняется статистически значимая разница в содержании Cu, Fe и Na, причем для Na различия проявляются также в спиртовых и

Секция 6. Методы определения химических элементов и их соединений в природных и техногенных объектах

водных экстрактах (табл. 2, см. примечание), что обусловлено природно-климатической спецификой Краснодарского края (образцы отобраны на побережье Черного моря). Степень извлечения ХЭ 10% HCl максимальна для Ca, Fe, K, Mn, Zn (68-99 % от валового содержания), минимальна для Sr (4-31%) и Cd (15-62%), хром практически не извлекается (как и остальными вытяжками).

Водные извлечения практически не содержат Cd и Pb. Все остальные исследованные ХЭ (кроме Cu) экстрагируются водой в большей степени, чем спиртовым раствором – в 1,2-12 раз. В водные растворы переходит до 90% от валового содержания K, Ca, Mg, Mn, Na, остальные элементы извлекаются намного слабее, особенно Fe – 1-4%. Спиртовыми растворами отчасти экстрагируются Pb (27-76%), K и Na (16-62%), практически не извлекаются Sr (2-9%) и Fe (0-4%). Следует отметить, что степень извлечения отдельных ХЭ очень сильно варьирует в зависимости от места отбора образцов.

Таблица 2

Вариационно-статистические показатели содержания ХЭ (мг/кг) в экстрактах *P. major*

Элемент	Экстрагент					
	10 % HCl		40% C ₂ H ₅ OH		H ₂ O	
	M±m	V	M±m	V	M±m	V
Ca	24498±1050	20	2977±222	35	12109±1362	49
Cd	0,15±0,02	54	0,12±0,01	59	—	—
Cu*	5,96±0,40*	37	0,71±0,06	39	0,64±0,08	56
Fe*	239±26*	59	2,8±0,4	68	4,2±0,6	60
K	30163±993	17	12746±1024	38	24737±1904	34
Li	1,65±0,12	40	0,41±0,11	122	0,89±0,11	55
Mg	2336±106	24	686±43	30	1482±112	33
Mn	27,9±3,6	68	4,4±0,6	69	25,5±4,4	75
Na*	151±9*	30	70±4*	28	135±11*	35
Pb	0,57±0,05	40	0,32±0,03	49	—	—
Sr	28,9±2,0	36	9,2±0,9	44	30,4±4,1	59
Zn	28,2±2,6	43	2,4±0,2	29	8,5±0,7	34

Примечание. "*" – содержание Cu в образцах из г. Руза 12,1±1,4 мг/кг, из г. Анапа – 12,0±1,7 мг/кг; содержание Fe в образцах из Тюменской обл. 65±8 мг/кг; содержание Na в образцах из г. Анапа 4870±540, 1520±112, 3660±422 мг/кг соответственно, различия статистически значимы. Здесь и в табл. 3: "—" содержание ХЭ ниже предела чувствительности.

Половина образцов *A. sieversiana* по общей зольности не соответствует нормам ГФ. Превышение содержания золы, нерастворимой в 10 % HCl, обнаружено у 20% растительных образцов. Однако при этом общее содержание нормируемых ХЭ (табл. 1) во всех исследованных образцах не превышает значений ПДК для биологически активных добавок на сухой растительной основе, нормируемых СанПиН 2.3.2.1078-01. В «запыленных» растениях выше общее содержание Al, Co, K, Sc и V (табл. 1) и содержание Fe, экстрагируемое 10% HCl (разница статистически значима) (табл. 3).

Степень извлечения ХЭ 10% HCl максимальна для Ca, Fe, K, Mg, Mn, Zn (66-96% от валового содержания), минимальна для Sr (7-18%), хром практически не извлекается (как и остальными вытяжками). Полученные данные близки к результатам исследования *P. major*, но Cd извлекается в данном случае на 34-60%, что почти в 2-3 раза выше.

В спиртовые экстракты Fe извлекается доли процента от валового содержания; Sr, Ca, Mn < 10 %; Cu, Cd, Zn < 20 %, очень сильно варьирует степень извлечения Pb – 15-73%. Ca, K, Mn и Sr экстрагируются водой сильнее, чем спиртовым раствором, но не более 40% от валового содержания ХЭ.

В *P. major* достоверно выше общее содержание Ba, Ca, Mo, Sr и золы, в *A. sieversiana* – Cd, Fe, Ni, Si, Ti (в запыленных образцах также Al и V). В экстрактах статистически значимо отличается содержание: 1) солянокислые – Ca, Sr (больше в *P. major*), Fe, Mn, Ni и

нерастворимый остаток (больше в *A. sieversiana*); 2) спиртовые – Ca, K, Li, Sr (больше в *P. major*), Cu и Zn (больше в *A. sieversiana*); 3) водные – Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, Sr, Zn (больше в *P. major*), Cu (больше в *A. sieversiana*).

Таблица 3

Вариационно-статистические показатели содержания ХЭ (мг/кг) в экстрактах *A. sieversiana*

ХЭ	Экстракт					
	10 % HCl		40% C ₂ H ₅ OH		H ₂ O	
	M±m	V	M±m	V	M±m	V
Ca	13630±1635	36	695±85	37	1313±226	49
Cd	0,32±0,08	75	0,10±0,02	53	—	—
Cu	9,69±1,64	51	2,47±0,48	58	1,36±0,11	24
Fe*	1271±348/368±51	84	3,7±0,5	40	2,0±0,3	45
K	30018±1953	20	10099±476	14	11550±460	11
Li	1,72±0,70	121	0,15±0,03	54	0,14±0,03	62
Mg	2357±271	35	529±73	41	477±86	51
Mn	49,4±7,3	45	4,2±0,7	48	7,7±1,2	44
Na	675±395	175	279±160	172	212±166	220
Pb	1,20±0,34	86	0,64±0,09	44	—	—
Sr	8,6±1,8	64	2,9±0,2	18	5,9±0,7	32
Zn	33,8±5,0	44	5,5±0,9	47	4,1±0,9	61

Примечание: "*" – для «запыленных» и «чистых» образцов соответственно.

Таким образом, оценивая элементный химический состав исследованных лекарственных растений, произрастающих на антропогенно измененных территориях, можно сделать вывод о его относительном постоянстве и соответствии санитарно-гигиеническим нормативам.

Раствор 10% HCl максимально извлекает Ca, Fe, K, Mg, Mn, Zn (до 99% от общего содержания), минимально – Sr, практически не извлекается Cr (как и остальными экстрагентами), вне зависимости от вида лекарственного сырья. Водные извлечения практически не содержат Cd и Pb. У *P. major* все остальные исследованные ХЭ (кроме Cu) экстрагируются водой в большей степени, чем спиртовым раствором – в 1,2-12 раз, для *A. sieversiana* такой закономерности не наблюдается. В отвары *P. major* переходит до 90% макроэлементов, *A. sieversiana* – не более 40 %. Степень извлечения отдельных ХЭ очень сильно варьирует в зависимости от места отбора образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 14-05-31211

Литература

1. Масляная А.В. Сырье лекарственных растений – источник микроэлементов // Здоровье и образование в XXI веке. 2008. Т. 10. № 1. С. 112-113.
2. Круглова М.Ю., Круглов Д.С. Элементный состав надземной части лабазника вязолистного и суммарного водного извлечения из него // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья / Материалы V Всероссийской конференции. Барнаул, 2012. С. 335-337.
3. Гравель И.В., Шойхет Я.Н., Яковлев Г.Н., Самылина И.А. Фармакогнозия. Экоотоксиканты в лекарственном растительном сырье и фитопрепаратах. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. 304 с.
4. Сиромля Т.И., Мяделец М.А., Охлопкова О.В., Качкин К.В. Химические элементы в системе почва – листья подорожника большого на территории г. Новосибирска // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6; URL: <http://www.science-education.ru/120-15605> (дата обращения: 27.11.2014).

**Т.М. Минкина, М.В. Бурачевская, С.С. Манджиева, Е.Г. Куксова,
М.Н. Козлова, И.В. Замулина**
**ОЦЕНКА СОСТАВА СОЕДИНЕНИЙ Cu, Pb и Zn в ЧЕРНОЗЕМАХ
ОБЫКНОВЕННЫХ ПРИ ТЕХНОГЕННОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ НА
ОСНОВЕ РАЗНЫХ МЕТОДОВ ИХ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ**

**T.M. Minkina, M.V. Burachevskaya, S.S. Mandzhieva, E.G. Kuksova,
M.N. Kozlova, I.V. Zamulina**
**EVALUATION OF Cu, Pb and Zn COMPOUNDS IN CHERNOZEMS
ORDINARY AT TECHNOGENIC POLLUTION BASED ON DIFFERENT
METHODS OF FRACTIONATION**

Южный федеральный университет, 344090, г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/1,
Тел. +7-988-896-95-53, E-mail: msaglara@mail.ru

Аннотация. Изучен состав соединений Cu, Pb и Zn в черноземах обыкновенных при техногенном загрязнении на основе разных подходов и методов их фракционирования. Проведен сравнительный анализ результатов фракционирования соединений Cu, Pb и Zn в почвах, определенных путем последовательного фракционирования тяжелых металлов по методам Миллера в модификации Берти, Джакобс и Тессьера. Выявлена роль почвенных компонентов (органического вещества, несиликатных соединений Fe и карбонатов) в поглощении и прочности закрепления тяжелых металлов.

Abstract. The composition of the Cu, Pb and Zn compounds in chernozems ordinary at technogenic pollution was studied using different approaches and fractionation methods. A comparative analysis of the results of the Cu, Pb and Zn compounds fractionation in soil defined by successive fractionation of heavy metals based on Miller's methods modified by Bertie, Jacobs and Tessier was made. The role of soil components (organic substances, non-silicate compounds of Fe and carbonates) in the absorption and strength of fixing heavy metals was revealed.

Введение. В связи с бурным развитием промышленности в последнее время увеличилось количество выбросов вредных веществ в атмосферу. Ростовская область характеризуется развитой промышленностью и является транзитной зоной между Европейской частью России, Ближним Зарубежьем и республиками Северного Кавказа, что обуславливает наличие в ней сильных источников загрязнения.

Тяжелые металлы (ТМ), поступающие из различных источников, оказываются в итоге на поверхности почвы и их трансформация зависит от ее химических и физических свойств. Поведение загрязняющих веществ в ландшафте характеризуется не столько уровнем их общего содержания в почве, сколько их фракционным составом. Вместе с тем, несмотря на полувековой опыт изучения состава соединений ТМ в почвах, закономерности формирования фракционного состава ТМ в различных почвах изучены явно недостаточно. В настоящее время для определения фракционного состава металлов в почве используется множество схем последовательного фракционирования, что определяет необходимость выявления особенностей действия различных экстрагентов на основные фазы носители ТМ и проведения сравнительного анализа на почвах, различающихся по содержанию в них металлов.

Все методы последовательного фракционирования соединений металлов созданы для выделения в общем составе соединений элементов двух групп. Первая группа представлена соединениями относительно прочно связанные с почвенными компонентами. Другая группа включает непрочно удерживаемые соединения металлов. Фракционирование проводят реагентами, позволяющими обнаружить различия в прочности удерживания металлов [1]. Для определения непрочно связанных соединений ТМ в почвах используют экстрагенты, имитирующие действие корневых выделений растений. Однако перечень анализируемых соединений поллютантов, способы их определения недостаточно обоснованы методически и теоретически. Не разработана единая концепция о

формировании и закономерностях изменения фракционно-группового состава соединений ТМ в почвах. Неоднозначность способов определения содержания соединений ТМ, их подвижности и доступности для растений, трудность сравнения применяемых методов создают условия и необходимость исследований в этом направлении. Данная проблема должна решаться с учетом региональных особенностей нахождения элементов в почвах.

Цель работы – изучить состав соединений ТМ в черноземах обыкновенных при техногенном загрязнении на основе разных методов их фракционирования.

Объекты и методы. Мониторинговые исследования проводились ежегодно с 2008 по 2013гг. в естественных условиях. Почвы, расположенные на территории импактной зоны (1,6 км и 15 км в С-З направлении от Новочеркасской ГРЭС (НчГРЭС)), представлены вариантами чернозема обыкновенного карбонатного среднемощного малогумусного тяжелосуглинистого на желто-бурых лессовидных суглинках (по классификации 2004 г. - чернозем миграционно-сегрегационный). Почвенные образцы были отобраны с залежных участков. В почвах изучали формы соединений Cu, Pb и Zn. Выбор данных металлов связан с тем, что на территории Ростовской области они являются приоритетными загрязнителями [2].

Анализ общего содержания ТМ в почвах мониторинговых площадок проводили рентгенфлуоресцентным методом (Спектроскан МАКС-GV). Использована процедура химического фракционирования Миллера [3] в модификации Берти, Джакобс [4]. Схема фракционирования соединений металлов по методу Тессьера [5]. Содержание ТМ в почвенных вытяжках определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС). Все анализы выполнены в трехкратной аналитической повторности.

Результаты и обсуждение. Общее содержание Cu, Pb и Zn в почве на расстоянии 1,6 км от НчГРЭС, равное соответственно 72 мг/кг, 68 мг/кг и 112 мг/кг (Табл. 2), превышает ПДК, составляющее для Cu 55 мг/кг; Pb 32 мг/кг и Zn 100 мг/кг [6, 7]. Содержание данных металлов на расстоянии 15 км от предприятия равно 42 мг/кг Cu, 28 мг/кг Pb и 87 мг/кг Zn ниже ПДК и незначительно превосходит фоновый уровень для почв, равный 37, 27 и 80 мг/кг соответственно [2].

Результаты фракционного состава соединений Cu, Pb и Zn в исследуемых почвах показали, что сумма фракций металлов близка к их общему содержанию в почве (табл. 2, 3). В незагрязненном черноземе обыкновенном, находящимся вдали от источника эмиссии, 40-86% от суммы фракций Cu, Zn и Pb сосредоточено в остаточной фракции, характеризующей связь металла с силикатами. В почвах, загрязнённых выбросами НчГРЭС, относительное содержание данной фракции снизилось до 23-51%, несмотря на высокое абсолютное содержание остаточной фракции ТМ. Содержание металлов в остаточной фракции на почвах района НчГРЭС по методу Миллера выше по сравнению с Тессьером для Cu в 1,4 раза, Pb в 1,5 раза и Zn в 1,2 раза, что, вероятно, указывает на недоизвлечение металлов из предыдущих фракций методом Миллера.

При повышении общего содержания Cu, Pb и Zn в почве количество их подвижных соединений (водорастворимых, обменных и кислоторастворимых) возрастает (Табл. 1, 2), что приводит также к увеличению их относительного содержания. При использовании метода Миллера в загрязненной почве района НчГРЭС наблюдается увеличение обменного Zn в 9,7 раз, Cu в 4,4 раз, Pb в 3,6 раз, в то время как по методу Тессьера данное увеличение составило 6,3, 2,3 и 10,7 раз соответственно.

В незагрязненных почвах наибольшее количество металла, связанного с карбонатами, представлено Cu. Однако при увеличении концентрации металлов в почве возрастает конкурентное действие Zn и Pb при взаимодействии с карбонатами. Под влиянием аэрозольных выбросов предприятия количество Pb, связанного с карбонатами, возрастает в 5 раз (Табл. 2).

Содержание Zn в алюмосиликатах в незагрязненных почвах самое высокое (68,3 мг/кг) по сравнению с другими рассматриваемыми металлами, что составляет 85% от суммы фракций. В почвах с интенсивной техногенной нагрузкой доля обменных соединений Zn увеличилась на 6% против 1-2% в случае загрязнения Cu или Pb.

Таблица 1

Фракционный состав соединений ТМ в черноземе обыкновенном района НчГРЭС по методу Миллера в модификации Берти, Джакобс [4], мг/кг (n=9)

Расстояние от НчГРЭС, км	Фракции									Общее содержание
	водорастворимая	обменная	кислоторастворимая	связанная с оксидами Mn	связанная с органическим веществом	связанная с аморфным Fe	связанная с кристаллическим Fe	остаточная	Сумма	
Cu										
15	0,2±0,1	0,6±0,1	2,5±0,3	0,3±0,1	5,3±1,2	5,1±1,0	2,6±0,6	18,4±2,9	35,0±3,1	42,0±4,1
1,6	1,5±0,2	2,0±0,3	5,5±0,8	0,8±0,5	21,3±4,3	12,0±2,3	5,6±0,9	28,3±3,3	77,0±6,7	72,0±6,1
Pb										
15	0,4±0,1	0,6±0,1	1,6±0,3	0,9±0,4	2,0±0,3	1,2±0,2	1,8±0,4	18,1±3,1	26,6±2,0	28,0±2,3
1,6	1,2±0,1	2,4±0,5	8,0±1,3	1,4±0,5	17,4±3,7	7,5±1,5	3,4±0,6	25,9±4,3	67,2±6,9	68,0±6,1
Zn										
15	0,5±0,1	0,6±0,1	2,0±0,2	1,1±0,3	4,3±0,9	2,0±0,4	1,6±0,3	70,3±8,3	82,4±8,0	87,0±7,7
1,6	3,4±0,2	7,3±2,1	15,0±3,9	2,8±0,5	6,1±1,3	9,5±2,2	4,2±0,6	50,7±9,3	99,0±9,7	112,0±11

Таблица 2

Фракционный состав ТМ в черноземах обыкновенных района НчГРЭС по методу Тессьера [5], мг/кг (n=9)

Расстояние от НчГРЭС	Фракции					Сумма фракций
	обменная	связанная с карбонатами	связанная с Fe-Mn оксидами	связанная с органическим веществом	остаточная	
Cu						
15 км	1,0±0,1	3,5±0,2	9,0±1,1	8,7±1,5	14,8±2,2	37,0±4,9
1,6 км	2,3±0,2	6,0±1,4	23,4±3,3	25,2±3,8	18,3±3,1	75,2±7,9
Pb						
15 км	0,3±0,1	1,5±0,2	6,3±0,5	5,9±0,9	11,0±2,1	25,1±4,6
1,6 км	3,2±0,4	8,5±1,2	15,4±1,9	22,8±2,3	15,1±3,2	65,0±11,6
Zn						
15 км	1,3±0,4	6,0±0,9	10,3±1,1	8,9±1,2	54,0±6,7	80,4±13,4
1,6 км	8,2±1,5	14,8±3,5	23,4±4,1	12,0±1,6	49,6±8,5	108,0±16,1

В незагрязненных почвах содержание Cu, Pb и Zn в окристаллизованных соединениях Fe в основном выше, чем в аморфных формах. При загрязнении увеличивается в большей степени содержание Cu, Zn, Pb, связанных с аморфными формами, чем с кристаллическими, что может указывать на техногенный характер поступления металла в почву (Табл. 2).

Для незагрязненной почвы характерно высокое содержание Pb и Cu в железистой фракции, а для загрязненных – Cu. В загрязненных почвах роль Pb, связанного с Fe-Mn оксидами, снижается, что свидетельствует о его преимущественном связывании органическим веществом.

Таким образом, сравнительный анализ показал, что результаты двух методов фракционирования ТМ в почвах не противоречат друг другу. В почвах, расположенных на разном удалении от НчГРЭС, Cu, Pb и, в большей степени, Zn сосредоточены преимущественно в кристаллических решетках первичных и вторичных минералов.

В случае загрязнения органическое вещество вносит наибольший вклад в поглощение почвой Pb и Cu. Zn более склонен к взаимодействию с минеральными компонентами. Роль

железистых минералов велика в поглощении почвой Cu. В отличие от Cu и Pb, для Zn характерно наличие большого количества обменных катионов. Перечисленные особенности являются общими для обоих методов фракционирования.

Несмотря на то, что реактив Тамма даже при ультрафиолетовом излучении не способен полностью растворить хорошо окристаллизованные железистые минералы, известно, что основной вклад в поглощение тяжелых металлов вносят слабоокристаллизованные железистые минералы, которые хорошо растворяются при описанных условиях. Благодаря наличию фракции, связанной с аморфными оксидами Fe, можно оценить срок давности загрязнения почв. Кристаллизация оксидов Fe происходит достаточно длительное время, и наличие резковозрастания содержания тяжелых металлов в аморфном Fe свидетельствует о недавно произошедшем загрязнении.

Установлено, что при использовании метода Тессьера из-за применения более агрессивных экстрагентов содержание всех рассмотренных ТМ оказалось более высоким в органической фракции и во фракции, связанной с Fe-Mn оксидами. В связи с этим, содержание металлов в остаточной фракции по методу Тессьера ниже, чем по методу Миллера. Отмеченные различия особенно заметны на загрязненной почве.

Работа поддержана грантами Министерства образования и науки № 5.885.2014/К, РФФИ № 14-05-00586 А, Грантом Президента РФ № МК-6448.2014.4.

Литература

1. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Манджиева С.С., Назаренко О.Г., Бурачевская М.В., Антоненко Е.М. Фракционно-групповой состав Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов (район Новочеркасской ГРЭС) // Почвоведение. 2013. № 4. С. 414-425.
2. Экология Новочеркасска. Проблемы, пути решения. /Под ред. Н.В. Белоусовой. - Ростов-на-Дону: СКНЦВШ, 2001. - 393 с.
3. Miller P.W., Martens D.C., Zelazny L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils // Soil Sci. Am. J. - 1986. - V. 50. - P. 598-601
4. Berti W.R., Jacobs L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications // J. Environ. Qual. – 1996. – v. 25. – p. 1025-1032
5. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analytical chemistry. – 1979. - V. 51, N. 7. - P. 844-850
6. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства от 10 марта 1992 года
7. Гигиенические нормативы «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве» № 2.1.7.2041-06 от 19 января 2006 г.

**С.Н. Сушкова, И.Г. Тюрина, Т.М. Минкина, О.В. Болотова,
А.В. Гимп, А.С. Саламова**

**ЭКСПРЕСС-МЕТОД ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ РАСТЕНИЙ**

**S.N. Sushkova, I.G. Tyurina, T.M. Minkina, O.V. Bolotova,
A.V. Gimp, A.S. Salamova**

**EXPRESS-METHOD FOR POLYCYCLIC AROMATIC
HYDROCARBONS EXTRACTION FROM PLANTS**

Академия биологии и биотехнологии им. Д.И. Ивановского Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/1, +7(8632)2975070
E-mail: svetlana.sushkova.sfedu@gmail.com

Аннотация. Разработан новый экспресс-метод извлечения полициклических ароматических углеводородов из растений на примере бенз(а)пирена. Оптимальными условиями экстракции является обработка растительного образца субкритической водой при температуре 250°C и 100 атм. при времени анализа 30 мин. Результаты определения содержания бенз(а)пирена в естественной травянистой растительности методом экстракции субкритической водой были сравнены с результатами определения содержания бенз(а)пирена традиционным методом омыления с использованием органических растворителей. Преимущества метода экстракции бенз(а)пирена из растений субкритической водой заключается в экологической чистоте процесса, меньшей трудоемкости анализа и большей степени извлечения аналита.

Abstract. The new express-method for polycyclic aromatic hydrocarbons (i.e. benzo[a]pyrene) extraction from plants using subcritical water was developed. Plant treatment by water with temperature 250°C and pressure 100 atm during 30 min was an optimal condition for extraction. The results of benzo[a]pyrene content detection in natural grassy vegetation using subcritical water were compared to those from the traditional saponification method using of organic solvents. The ecologically clean technological process, less laboriousness of the analysis and the highest recovery rate are the advantages of the method for benzo[a]pyrene extraction from natural grassy vegetation using subcritical water.

Бенз(а)пирен является реперным соединением, характеризующим загрязнение окружающей среды полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ). Это поллютант I класса опасности, канцероген и мутаген [1]. Содержание ПАУ во всех природных объектах подлежит обязательному контролю во всем мире, что регламентируется нормативно-правовой базой [1, 2, 3]. В РФ для целей экологического мониторинга используют четыре аттестованные методики определения БаП в почве, основанные на экстракции гексаном [4, 5] или бензолом [6] с одновременной ультразвуковой обработкой образца озвучиванием образца. Для определения ПАУ и других углеводородов нефти в донных отложениях с повышенным содержанием органических веществ разработан метод омыления, основанный на кипячении образца в спиртовом растворе щелочи с последующим извлечением загрязнителей гексаном [7]. Существуют также стандартные методы определения БаП в продуктах питания, основанные на экстракции поллютанта гексаном [5] с последующей очисткой экстрактов на колонке с силикагелем.

Цель данной работы состоит в разработке метода определения БаП в травянистых растениях с использованием субкритической воды. Были поставлены задачи подобрать оптимальные условия субкритической водной экстракции БаП из растений и сравнить результаты определения БаП в растениях этим методом с результатами, полученными стандартным методом, основанными на использовании органических растворителей. В настоящее время отсутствуют стандартизированные методы определения БаП в растительных образцах. Поэтому для сравнения эффективности разрабатываемого метода определения содержания БаП в травянистой растительности использовали стандартный метод определения БаП в донных отложениях с помощью омыления [7].

Объекты и методы. Исследования по разработке метода экстракции БаП проводили на образцах естественной травянистой растительности Персиановской степи Ростовской области, произрастающей вдали от возможных источников загрязнения. Растительные образцы представляли собой усредненные пробы укусов трав, произрастающих на исследуемых мониторинговых площадках, которые включали надземные части растений: пырей ползучий (*Elytrigia repenes*), полынь австрийская (*Artemisia austriaca*), тысячелистник обыкновенный (*Achillea millefolium*), пижма обыкновенная (*Tanacetum vulgare*), амброзия полыннолистная (*Ambrosia artemisiifolia*), цикорий обыкновенный (*Cichorium intybus*).

При разработке метода анализа использовали этанол 96,0% (ч.д.а.), н-гексан 99,0 (х.ч.), безводный сульфат натрия, гидроксид калия 98% (ч.д.а.), ацетонитрил для жидкостной хроматографии 99,9% (о.с.ч.), ГСО 7515-98 3,4-бензпирена в ацетонитриле (100 г/дм³).

Для проведения субкритической водной экстракции БаП использовали специально разработанный экстракционный картридж из нержавеющей стали. Воздушно-сухой образец травянистых растений максимально диспергировали растиранием в фарфоровой ступке и дважды просеивали через сито диаметром 1 мм. Навеску 1 г растертого растительного образца помещали в экстракционный картридж, добавляли 8 мл бидистиллированной воды, герметично закручивали с двух сторон болтами. Картридж устанавливали в термостат и нагревали до 230, 240, 250, 260 или 270°C в течение 20, 30 или 40 мин. В дальнейшем, после выбора оптимальных условий экстракцию проводили при 250°C и давлении 100 атм в течение 30 мин. После охлаждения системы картридж развинчивали, содержимое 2 или 3 раза фильтровали через бумажный фильтр с синей лентой в стеклянную коническую колбу до прозрачного раствора, каждый раз промывая фильтр 2 мл дистиллированной воды. Из полученного водного экстракта БаП трехкратно переэкстрагировали н-гексаном (ч.д.а.). Для этого в колбу приливали 5 мл, закрывали стеклянной пробкой и встряхивали на шейкере в течение 15 минут. Разделение слоев проводили на делительной воронке объемом 50 мл последовательно в три этапа с очередной порцией гексана. Объединенный гексановый экстракт пропускали через воронку с прокаленным безводным сульфатом натрия, после чего экстракт упаривали в грушевидной колбе на роторном испарителе при температуре водяной бани 40°C до сухого остатка. Полученный остаток растворяли в 1 мл ацетонитрила при перемешивании в течение 30 минут и определяли концентрацию БаП в экстракте с помощью ВЭЖХ, как описано выше.

Полноту экстракции БаП определяли на образцах естественной травянистой растительности методом добавок [5]. Для этого воздушно-сухой растительный образец массой 1 г помещали в колбу для роторного испарителя и добавляли определенное количество стандартного раствора БаП в ацетонитриле из расчета создания концентрации БаП в растительной массе 2, 4, 6, 8, 16 или 32 нг/г. После испарения растворителя в течение 30 мин в комнатных условиях растительную массу выдерживали при 7°C в течение суток, а затем анализировали образец методом субкритической экстракции как описано выше.

Количественное определение БаП в экстрактах проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Thermo Separation Product 2000 (США) с ультрафиолетовым (UV-1000) и флуоресцентным (FL-3000) детекторами в соответствии с требованиями, установленными международным стандартом ИСО 13877 [8].

Результаты определения содержания БаП в травянистой растительности, отобранной с фонового участка, полученные при разных температурах и времени экстракции показали, что содержание БаП в растительном образце колебалось в пределах от 2,8 до 7,2 нг/г. Установлены оптимальные условия для максимальной экстракции БаП: обработка растительного образца субкритической водой при температуре 250°C и давлении 100 атм. в

Секция 6. Методы определения химических элементов и их соединений в природных и техногенных объектах

течение 30 мин. При более низких и более высоких температурах извлечение БаП снижается на 5-20%, а при изменении температуры и времени одновременно экстракция БаП может снизиться в 2-3 раза. По-видимому, именно при выбранных условиях свойства воды в субкритическом состоянии наиболее оптимальны для извлечения этого поллютанта.

Результаты сравнения степени извлечения БаП из естественной травянистой растительности двумя описанными способами, полученные методом добавок [5] приведены в Таблице 2. Показано, что и методом омыления и методом субкритической водной экстракции можно извлекать БаП из растений (Табл. 2).

Таблица 1

Количество извлекаемого БаП из естественной травянистой растительности в зависимости от температуры и времени экстракции (n=9), нг/г

Температура экстракции, С	Время экстракции, мин		
	20	30	40
230	4,9±1,5	6,6±1,4	3,5±1,3
240	5,7±1,7	6,8±1,8	3,2±1,5
250	6,4±1,9	7,2±1,5	4,7±1,8
260	5,6±1,4	6,4±1,6	3,6±1,4
270	4,7±1,3	5,8±1,4	2,8±1,3

Таблица 2

Степень извлечения БаП из естественной травянистой растительности методом экстракции субкритической водой и методом омыления (n= 9)

Содержание БаП в травянистой растительности (нг/г)		Обнаруженное содержание БаП в травянистой растительности (нг/г)		Степень извлечения БаП из травянистой растительности (%)	
Исходное	Внесено	Метод субкритической водной экстракции	Метод омыления	Метод субкритической водной экстракции	Метод омыления
7,2±0,5	2.0	9.0±1.8	6.7±1.2	97.8	72.8
	8.0	14.9±2.3	11.0±2.4	98.0	72.3
	16.0	22.8±3.3	16.6±2.5	98.2	71.5
	32.0	38.4±4.7	28.1±3.3	98.0	71.7
	64.0	69.7±5.3	52.1±4.9	97.9	73.2

При этом, однако, во всем диапазоне анализируемых концентраций БаП в образцах травянистой растительности (от 10 до 70 нг/г) методом субкритической водной экстракции удается извлекать в среднем на 34% БаП больше, по сравнению с методом омыления. При анализе растительных образцов с добавками заданных концентраций БаП степень извлечения поллютанта методом субкритической водной экстракции колебалась в пределах 89-98% от общего содержания поллютанта в травянистой растительности, тогда как при анализе тех же образцов методом омыления эти величины не превышали 71-73%. В работе [9] при изучении субкритической водной экстракции в динамических условиях были установлены аналогичные критерии (250°С при 30 минутном воздействии) для максимального извлечения пирена, фенантрена и флуорантена из морского песка, специально загрязненного ПАУ, при этом достигалась довольно высокая степень обнаружения загрязнителей – до 95%. Аналогичные тенденции зависимости полноты извлечения ПАУ от температуры наблюдались в работе [10] при изучении субкритической водной экстракции 16 ПАУ из специально загрязненных почв и седиментов. Однако вследствие того, что были выбраны заниженные температуры экстракции (от 100-200°С), степень извлечения ПАУ не превышала 50%.

Заключение. Впервые описан экологически чистый метод определения БаП в растениях, основанный на субкритической водной экстракции. Оптимальными условиями для извлечения БаП из травянистых растительных образцов является 30 минутная обработка высушенного образца при температуре 250°C и давлении 100 атм. При этом степень извлечения БаП из растений достигает 98%, что на 25% и более превышает результат экстракции поллютанта гексаном в сочетании с методом омыления. Применение метода субкритической водной экстракции позволяет сократить использование органических растворителей до 50 мл на 1 образец, а также сократить время проведения экстракции более чем на 8 часов по сравнению с традиционным методом экстракции органическими растворителями.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ № МК-6827.2015.4, РФФИ № 15-35-21134.

Литература

1. Wenzl, T., Simon, R., Kleiner, J., Anklam, E., 2006. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union. *Trends in Analytical Chemistry* 25, (7), 716-725.
2. ГОСТ 17.4.1.02.-83, 2004. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. Издательство стандартов, Москва, 9 с.
3. ГОСТ 17.4.3.06-86, 1986. Охрана природы. Почвы. Общие требования к классификации почв по влиянию на них химических загрязняющих веществ. Издательство стандартов, Москва, 41 с.
4. Методические указания МУК 4.1.1273-03, 2003. Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе и в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием. – Дата введения 01.09.2003.
5. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в почвах, грунтах и осадках сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, 2008. Свидетельство №27-08 от 04.03.2008, Москва 56 с.
6. Волкотруб Л.П., Баушев А.В., 1994. Способ извлечения полициклических ароматических углеводородов из твердых проб. Патент RU 2018110 Опубликовано: 15.08.1994, 12 с.
7. РД 52.10.556-95, 2002. Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси. Росгидромет, Москва, 32 с.
8. СТБ ИСО 13877-2005, 2005. Качество почвы. Определение полициклических ароматических углеводородов. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, 20 с.
9. Islam, M.N., Jo, Y.-T., Park, J.-H., 2012. Remediation of PAHs contaminated soil by extraction using subcritical water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 1689-1693.
10. Latawiec, A.E., Reid, B.J., 2010. Sequential extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons using subcritical water. *Chemosphere* 78, 1042-1048.

Т.В. Бауэр, Т.М. Минкина, С.С. Манджиева, М.Ю. Зуева
МЕХАНИЗМЫ ТРАНСФОРМАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА ПРИ
ПОСТУПЛЕНИИ ЕГО В ПОЧВУ

T.V. Bauer, T.M. Minkina, S.S. Mandzhieva, M.Yu. Zueva
TRANSFORMATION MECHANISMS OF LEAD COMPOUNDS
INCOMING INTO THE SOIL

Южный федеральный университет, 344090, Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/1
E-mail: bauertatyana@mail.ru

Аннотация. В модельном эксперименте выявлены закономерности процессов трансформации свинца в черноземе обыкновенном, загрязненном нитратами металла в дозе 300 и 2000 мг/кг. Установлено, что при внесении металла в почву происходит заметное увеличение содержания непрочно связанных соединений и соответственно рост подвижности металла за счет возрастания абсолютного содержания обменных, комплексных и специфически сорбированных форм. В течение двух лет после инкубации в исследуемой почве не наблюдается стабилизации в соотношении форм, что свидетельствует о невысоких скоростях трансформации соединений внесенного металла с участием природных почвенных компонентов.

Abstract. In the model experiment, the regularities of transformation processes of lead in ordinary chernozem, contaminated with nitrates of the metal at a dose of 300 and 2000 mg / kg were detected. It has been established that the introduction of lead in the soil increases the content of loosely bound compounds. There was an increasing mobility of the metal due to the increase of absolute content of exchangeable forms, complex forms and specifically sorbate forms. No stabilization was observed in the ratio of forms in the test soils during two years after incubation that indicates the low transformation rate of the introduced lead compounds with participation of natural soil components.

Введение. В условиях возрастающего загрязнения окружающей среды всестороннее исследование поведения в почве экотоксикантов различных классов, в том числе тяжелых металлов (ТМ), является первостепенной задачей современного почвоведения [1]. Фитотоксичное действие ТМ проявляется, как правило, при высоком уровне техногенного загрязнения почв.

Для понимания механизмов трансформации поллютантов в почве и определения их токсичности недостаточно изучения только валового содержания. В связи с чем, возникает объективная необходимость в установлении их подвижности [2, 3].

Объекты и методы исследования. Для проведения исследований отбирался верхний 0-20 см слой почвы целинного участка, представленный черноземом обыкновенным тяжелосуглинистым на лессовидных суглинках. Исследуемая почва характеризуется следующими физическими и химическими свойствами: $C_{орг.}$ – 6,3%, pH – 7,2; ЕКО – 371 $мМ \cdot кг^{-1}$; обменные катионы ($мМ \cdot кг^{-1}$): Ca^{2+} – 310, Mg^{2+} – 45, Na^{+} – 1, $K_{обм.}$ – 228; $CaCO_3$ – 0,1%; $P_2O_{5подв.}$ – 1,6 мг/100 г; физическая глина – 48,1%, ил – 28,6%.

Для определения подвижных форм Pb использовали [4]: 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 1н HCl, извлекающий кислоторастворимые формы. По разнице между содержанием Pb в вытяжке смешанного реагента и ААБ определялось количество комплексных соединений. Количество специфически сорбированных соединений находили по разнице между содержанием металла в вытяжке HCl и ААБ. Суммарное содержание обменных, комплексных и специфически сорбированных соединений образует группу непрочно связанных соединений (НС) металла, характеризующей его подвижность в почве. Содержание Pb в вытяжках определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Результаты и обсуждение. Общее содержание Pb в незагрязненном черноземе обыкновенном (0 - 20 см) составляет 26 мг/кг, что соответствует фоновому уровню [5, 6].

Этот показатель превышает кларковые значения в 2,6 раза (кларк Pb для почв по А.П. Виноградову [7] составляет 10 мг/кг).

Содержание наиболее подвижных обменных форм Pb очень низкое – меньше 0,7 мг/кг (табл. 1), что объясняется присутствием в черноземе обыкновенном карбонатов, их высокодисперсной мицелярной формой и слабощелочной реакцией среды [8].

Основная часть Pb в почве (80-83%) находится в прочно связанном состоянии. На долю непрочно связанных соединений приходится соответственно всего 17-20% от общего содержания Pb (табл. 2). Эти соединения в основном представлены специфически сорбированными формами (62-64% от группы НС металла) (табл. 2), что обусловлено прочным связыванием металла с почвенно-поглощающим комплексом (ППК). Наблюдается также значительное содержание Pb, образующего непрочные комплексы с органическим веществом (20-22% от группы НС соединений). Несмотря на слабощелочную реакцию среды, Pb в заметном количестве сорбируется по ионообменному механизму: доля его обменной фракции составляет 16%.

В незагрязненной почве (контроль) формы соединений Pb располагаются в следующий ряд по уменьшению абсолютного и относительного содержания металла: специфически сорбированные > комплексные > обменные.

Таблица 1

Трансформация азотнокислых соединений свинца в черноземе обыкновенном в течение 2-х лет после внесения, мг/кг

Доза внесения мг/кг	Обменные соединения		Комплексные соединения		Специфически сорбированные соединения		Непрочно связанные соединения	
	1 год	2 год	1 год	2 год	1 год	2 год	1 год	2 год
контроль	0,7±0,05	0,8±0,09	0,9±0,1	1,1±0,2	2,9±0,4	3,1±0,5	4,5±0,9	5,0±0,7
300	58,9±7,2	23,8±3,2	67,2±8,4	33,0±2,7	176,9±19,5	36,7±4,1	303,0±29,6	93,5±11,5
2000	143,9±16,3	112,1±13,4	707,8±35,8	106,9±12,6	825,8±43,1	196,1±20,5	1677,5±74,7	415,1±36,3

При искусственном загрязнении почвы нитратом Pb в дозах 300 мг/кг и 2000 мг/кг после 1-года инкубации отмечается изменение содержания металла в экстрагируемых формах. В почве происходит заметное увеличение содержания непрочно связанных соединений (83-94% от общего содержания) и соответственно рост подвижности металла за счет возрастания абсолютного содержания обменных, комплексных и специфически сорбированных форм (табл. 1).

Непрочно связанные соединения Pb так же, как и в незагрязненной почве, в основном представлены специфически сорбированными формами, однако в меньшем количестве (49-59% от суммы) по сравнению с незагрязненной почвой. Их доля с ростом концентрации металла в почве уменьшается в 1,1-1,3 раза соответственно. Возможно, часть металла со временем переходит в состав более прочно удерживаемых соединений, так как их трансформация направлена на образование наиболее устойчивых прочно связанных форм [9].

В первый год наблюдаются различные закономерности в увеличении исследуемых форм Pb при различных дозах его внесения. При поступлении Pb в почву в дозе 300 мг/кг доля наиболее подвижных обменных и комплексных соединений металла увеличивается. Последние наиболее чутко реагируют на уровень загрязнения, их относительное содержание в групповом составе при внесении 2000 мг/кг металла повышается до 2,1 раза. Возможно, это происходит за счет увеличения вовлечения органических веществ почвы в комплексообразование с металлом. При внесении металла в почву в более высокой дозе (2000 мг/кг) образование обменных соединений Pb происходит в меньшей степени, в связи с чем их доля снижается. Данный факт, возможно, объясняется неполной растворимостью внесенной соли металла в первый год эксперимента.

Изменение состава непрочно связанных соединений свинца в черноземе обыкновенном в течение 2-х лет после внесения металла в почву

Доза внесения, мг/кг	Общее содержание* НС**		НС* обменные/комплексные/ специфически сорбированные***	
	1 год	2 год	1 год	2 год
Без внесения	$\frac{26}{17}$	$\frac{25}{20}$	$\frac{5}{16/20/64}$	$\frac{5}{16/22/62}$
300	$\frac{322}{94}$	$\frac{326}{28}$	$\frac{303}{19/22/59}$	$\frac{94}{26/35/39}$
2000	$\frac{2016}{83}$	$\frac{2023}{21}$	$\frac{1678}{9/42/49}$	$\frac{415}{27/26/47}$

* мг/кг;

** непрочно связанные соединения, % от общего содержания;

*** % от непрочно связанных соединений

Вместе с тем, распределение Pb по формам соединений, как в незагрязненной, так и в загрязненной почве одинаковое: специфически сорбированные > комплексные > обменные. Большее содержание свинца в комплексных формах, чем в наиболее подвижных обменных, объясняется тем, что свинец, как комплексообразователь, имеет сродство к органическому веществу [5, 10].

С течением времени происходит изменение в соотношении исследуемых форм в сторону большего увеличения наиболее подвижных обменных форм металла. Доля данных форм Pb на второй год эксперимента составила около 1/3 от количества НС металла. Проведенные двухлетние исследования показали, что равновесие в почве после внесения солей металла еще не установилось. По данным М.А. Цаплиной [11], трансформация техногенных соединений ТМ в почве может длиться от полугода до десятков лет.

Таким образом, при поступлении экзогенных соединений Pb в почву в первые годы наблюдается значительное увеличение подвижности металла, что может привести к загрязнению сопредельных сред. В связи с чем, необходимо проведение многолетних мониторинговых исследований по содержанию подвижных соединений ТМ в техногенно загрязненных почвах.

Исследование поддержано грантами Министерства образования и науки № 5.885.2014/К, РФФИ № 14-05-00586

Литература

1. Холодов В.А., Кирюшин А.В., Ярославцева Н.В., Фрид А.С. Связывание меди (II) необратимо сорбированными на каолините и свободными гуминовыми веществами // Почвоведение. 2014. № 7. С. 803-811.
2. Guo G., Yuan T., Wang W. 2011. Effect of aging on bioavailability of copper on the fluvo aquic soil // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2011. №. 8. P. 715–722.
3. Wang Q.Y., Zhou D.M., Cang L. 2009b. Microbial and enzyme properties of apple orchard soil as affected by long-term application of copper fungicide. Soil Biol. Biochem. 2009. № 41. P. 1504–1509.
4. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Манджиева С.С. Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах степной зоны // Почвоведение. 2008. № 7. С. 810-818.
5. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г. Состав соединений тяжелых металлов в почвах. Ростов н/Д: Изд-во «Эверест», 2009. 208 с.

6. Самохин А.П. Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона: Автореф. дис... канд. биол. наук. Ростов н/Дону, 2003. 24 с
7. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., 1957. 68 с.
8. Минкина Т.М. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов. Автореф. дисс... докт. биол. наук. Ростов-на-Дону, 2008. 49 с.
9. Гайдукова Н.Г., Кошеленко Н.А., Макарова И.Н. О трансформации тяжелых металлов в пахотном слое чернозема выщелоченного Западного Предкавказья // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2007. №27. С. 324-333.
10. Ладонин Д.В., Карпухин М.М. Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // Почвоведение. 2011. № 8. С. 953-965.
11. Цаплина М.А. Трансформация и транспорт оксидов свинца, кадмия и цинка в дерново-подзолистой почве // Почвоведение. 1994. № 1. С. 45-50.

М.П. Оношко

МНОГОЦЕЛЕВОЕ ГЕОХИМИЧЕСКОЕ КАРТОГРАФИРОВАНИЕ 30-КМ ЗОНЫ ВЛИЯНИЯ ОСТРОВЕЦКОЙ АЭС

M.P. Onoshko

MULTI-PURPOSE GEOCHEMICAL MAPPING OF A 30 KM ZONE OF INFLUENCE OF OSTROVETS NUCLEAR POWER PLANT (NPP)

Государственное предприятие «Научно-производственный центр по геологии»,
г. Минск, Беларусь. E-mail: onoshko@geology.org.by

Аннотация. На основе результатов геохимической съемки масштаба 1:100 000 дана геохимическая и эколого-геохимическая оценка 30-км зоны строящейся в Беларуси Островецкой АЭС. Изложен процесс построения ряда цифровых геохимических карт с использованием технологий многоцелевого геохимического картирования.

Abstract. Geochemical and ecological-geochemical estimation of the 30 km zone under the construction of Ostrovets NPP in Belarus was made on the basis of geochemical survey (scale: 1: 100 000). The process of creating digital geochemical maps by means of technologies of multipurpose geochemical mapping was presented.

Материалом для работы явились результаты геохимической съемки масштаба 1:100 000 территории 30-км зоны действия строящейся Островецкой АЭС, находящейся в пределах листа N-35-41 (Свирь). В пределах зоны влияния АЭС расположены Нарочанский национальный парка (большая часть его территории), два ландшафтных заказника республиканского значения («Сорочанские озера», «Голубые озера», входящий в состав Нарочанского национального парка), один гидрологический заказник «Швакшты». Территория исследований находится в области развития четвертичных отложений, представленных, в большинстве своем, ледниковыми, водно-ледниковыми, аллювиальными, озёрно-ледниковыми и болотными отложениями.

Район размещается в пределах одной ландшафтной провинции – Поозерской озерно-ледниковых, моренно- и холмисто-моренно-озерных ландшафтов и одного Свенцяно-Нарочанско холмисто-моренно-озерного и водно-ледникового ландшафтного района. По своему высотному положению ландшафты региона относятся ко всем трем имеющимся на территории Беларуси группам ландшафтов – возвышенным, средневысотным и низменным. Возвышенные ландшафты занимают его окраинные части – северо-восточную и юго-западную. При движении к центру они сменяются средневысотными и низменными. Высота возвышенностей колеблется от 170 до 230 м и выше. Низины расположены на разных уровнях в пределах 130-170 м.

Опробовались современные покровные отложения. Проведена аналитическая обработка геохимического материала по 330 пробам пород исследованной территории. Из них в 130 пробах спектральным эмиссионным методом сделано количественное определение микроэлементов и в 230 пробах рентгено-флюоресцентным методом определен макроэлементный состав отложений. Для оценки геохимической среды отложений по территории и составления комплекта карт проведены химические анализы: зольность, влажность, рН среды, С орг., обеспеченность почв питательными веществами: макроэлементы – K_2O , P_2O_5 и подвижные формы микроэлементов Mn, Cu, Zn, Co, Mo, B.

С использованием технологий многоцелевого геохимического картирования [1, 2] по результатам геохимической съемки созданы комплекты цифровых и аналоговых карт геолого-геохимического содержания по листу № N-35-41 (Свирь): карта фактического материала геохимического опробования; геологическая карта четвертичных покровных отложений; ландшафтная карта; геохимические моноэлементные карты покровных отложений; геохимическая полиэлементная карта покровных отложений (0,10–0,15 м); геохимическая полиэлементная карта покровных отложений (0,40–0,60 м); эколого-

геохимическая карта; агрогеохимическая карта; ландшафтно-геохимическая карта; геохимическая основа карты рационального природопользования; две карты интегральных геохимических аномальных полей как основы прогнозно-геохимической карты. Все карты построены на основе карты фактического материала, созданной на оцифрованной топооснове изучаемой территории и базы аналитических данных. Карты сопровождаются соответствующими легендами. Построены карты в цифровом формате с использованием программ Arc View и Corel Draw.

Технология составления геохимических карт предусматривала следующую последовательность операций: – компьютерная обработка аналитических данных и определение перечня химических элементов для картографирования – построение электронных карт.

В данной работе представлены построенные геохимическая полиэлементная и эколого-геохимическая карты.

Геохимическая полиэлементная карта (рис.1) построена с привлечением карты фактического материала и базы данных по геохимическому составу отложений, моноэлементных геохимических карт и расчета кларков концентраций. Цифровой тематический слой отображает пространственное распределение значений сумм кларков концентраций элементов. Карта сопровождается цветовой шкалой градаций по сумме кларков концентраций микроэлементов.

Сравнение содержаний химических элементов в покровных отложениях исследованной территории с кларками четвертичных пород Беларуси [3] показало, что концентрации никеля, циркония, ниобия, бария, бора превышают кларк по Беларуси в 1,6-3,2 раза. Особенно значительное превышение кларка у Cr – в 4,4 раза. В пределах кларка содержание Pb, V, Mn. Ниже кларка концентрации Co, Ti, Zn, Be, Y, Yb. По макроэлементному составу выше кларка концентрации у Na (в 1,3 раза), в пределах кларка содержание SiO₂, концентрации остальных макроэлементов ниже кларка (у MgO и Fe₂O₄ – 0,74, у Al₂O₃ – 0,58, у CaO и K₂O – соответственно 0,32 и 0,25).

В донных отложениях концентрации большей части элементов ниже кларковых. Исключение составляют такие элементы, как Ni, Cr, Zr и Cu – их концентрации выше кларка четвертичных пород в 1,4-6,1 раза.

На обследованной территории также опробовались естественная (мох, разнотравье, осока) и культурная (многолетние травы, представленные злаковыми видами) растительность. В пробах мха отмечены максимальные концентрации Pb, Ni и Co. В многолетних травах накапливается Cu и V. Шире всего спектр накапливающихся элементов у разнотравья: Cr, V, Mn, Ti, Zr, Sr, Ba, Nb, Be, Y, Yb.

Экологическое состояние территории отражено на эколого-геохимической карте (рис. 2). Она создана на основе карты функциональной зональности, карты фактического материала, карты природных ландшафтов, базы данных по геохимическому составу покровных и донных отложений, растительного покрова и расчетного коэффициента Zc, а также сбора, переинтерпретации опубликованных в открытой печати материалов.

Суммарный показатель загрязнения Zc – коэффициент, используемый в качестве интегрального показателя, который отражает общий вклад микроэлементов в загрязнение почв или других компонентов природно-геологической среды. Он выражается формулой:

$Zc = \sum Kc - (n-1)$, где Kc – коэффициент концентрации вещества; n – число анализируемых элементов-загрязнителей. Коэффициент концентрации вещества Kc определяется по формуле $Kc = Cx/Cf$, где Cx, Cf – среднее содержание микроэлементов в почвах природного ландшафта и фоновых почвах для данного ландшафта соответственно, n – число накапливающихся металлов с Kc > 1.

В качестве фона взяты условно-чистые природные места для определенного ландшафта. Цифровой тематический слой на карте отображает пространственное распределение значений коэффициента Zc.

Секция 6. Методы определения химических элементов и их соединений в природных и техногенных объектах

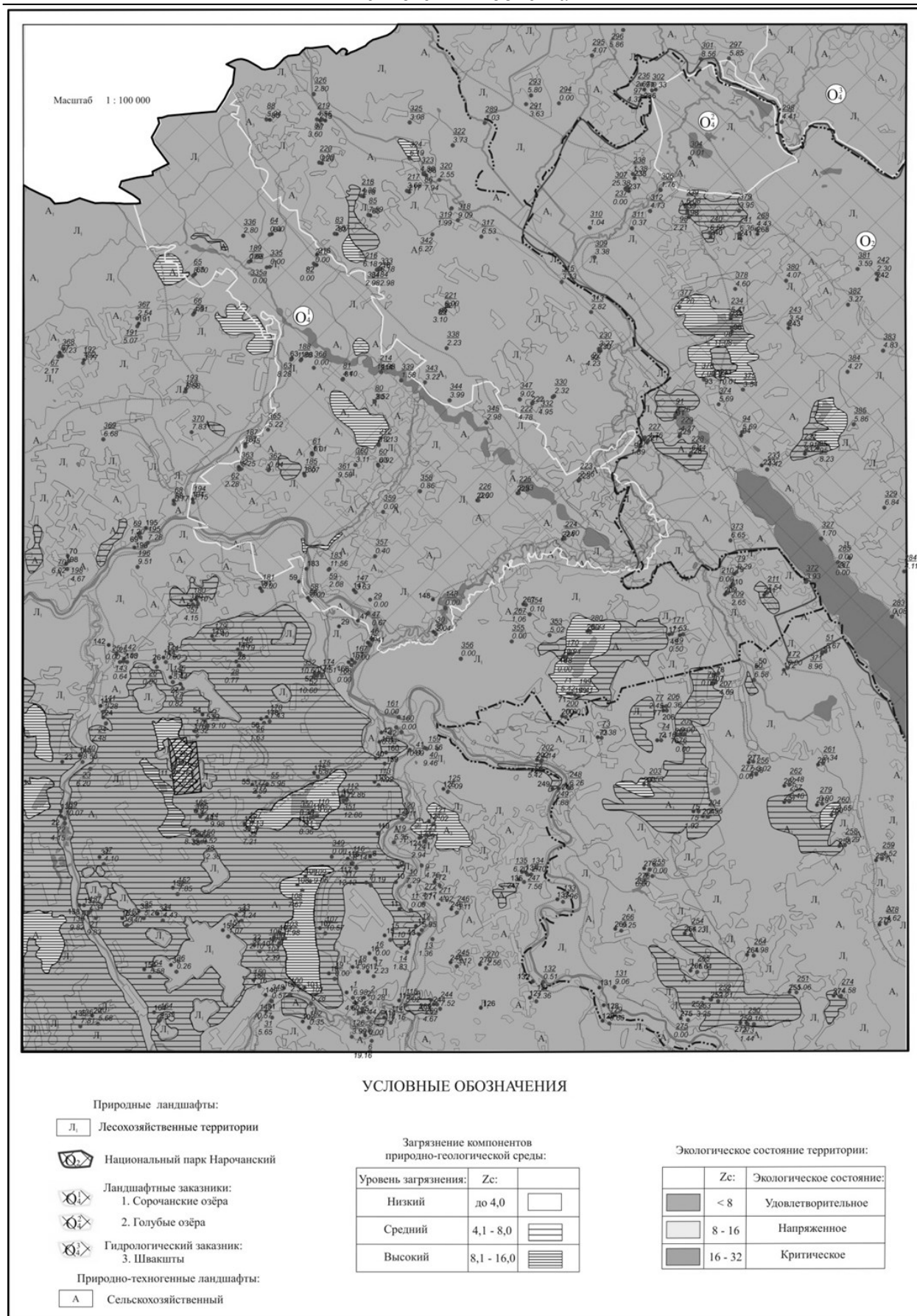


Рисунок 1. Геохимическая полиэлементная карта покровных отложений (0,10-0,15 м) листа N-35-41 (Свирь)

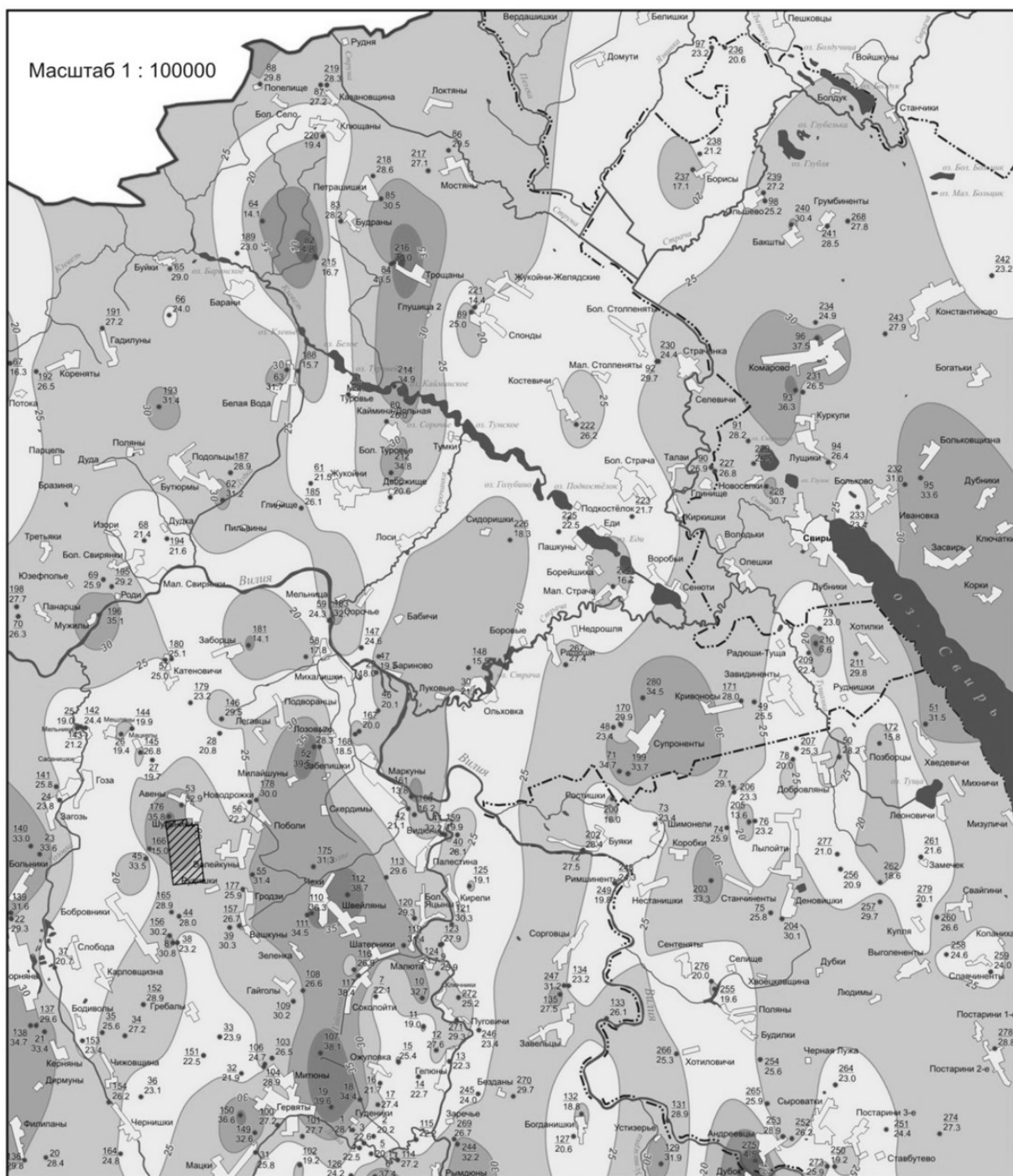


Рисунок 2. Эколого-геохимическая карта листа N-35-41 (Свирь)

Расчеты показали, что на территории исследования преобладает низкий уровень загрязнения. Это территории Национального парка Нарочанский, заказников – Сорочанские озера, Голубые озера, Швакшты и водосборные территории правобережья р. Вилии, занятые природными ненарушенными ландшафтами. На территории левобережья

р. Вилии (Островецкий район) в пределах холмисто-грядовой моренной равнины и отдельных участках Сморгонского района в пределах листа N-35-41 (волнистая моренно-зандровая равнина) уровень загрязнения средний. Среди территорий среднего загрязнения отмечаются небольшие участки, занятые пашней, с высоким уровнем загрязнения.

Среди природных ландшафтов в пределах заповедных территорий также выделены участки с высоким уровнем загрязнения, экологическое состояние которых напряженное. Это распаханые участки в пределах заповедника Сорочанские озера (в районе дд. Буйки, Белая Вода, Жукойни, Большое Туровье) и Национального парка Нарочанский в районе д. Комарово. На этих территориях необходимо проводить периодические наблюдения за уровнем загрязнения.

Исходя из выше изложенного, экологическое состояние опробованной территории можно считать удовлетворительной ($Z_c < 8,0$). Только в тех местах, где уровень загрязнения средний и высокий, экологическое состояние территории относится к напряженному ($Z_c 8-16$). Участков с критическими уровнями $Z_c 16-32$ и выше на изучаемой территории на время исследования не выявлено.

По уровню загрязнения территория, отраженная на листе N-35-41, оценивается как слабозагрязненная. Это указывает на благоприятную эколого-геохимическую обстановку территории на момент исследования. Все аномальные участки с максимальными значениями кларков концентрации приурочены к территориям с моренными отложениями. Почвы здесь представлены суглинками и супесями, почвообразующая порода – моренные суглинки. Одним из факторов аномальных значений содержаний элементов в пределах исследуемой территории является литологический. Это молодые позерские моренные отложения. Вторым фактором может быть сельскохозяйственная нагрузка на территории.

Оценка элементарных ландшафтов по степени устойчивости отложений к химическому загрязнению показала, что элементарные ландшафты в пределах исследованной территории относятся к категории ландшафтов устойчивых к химическому загрязнению, за исключением отложений участков по трансэлювиальному ландшафту мелко- и среднехолмистой моренной возвышенности и супераквальному ландшафту холмисто-грядовой моренной равнины, являющихся среднеустойчивыми.

Литература

1. Буренков, Э.К. Комплексное геохимическое картирование: Основы технологии / Э.К. Буренков, А.А. Головин, Е.И. Филатов // Прикладная геохимия. Вып. 1. Геохимическое картирование. – М.: ИМГРЭ, 2000. – С. 28–46.
2. Требования к производству и результатам многоцелевого геохимического картирования масштаба 1:200 000. Приложения. – М., 2002. – 177 с.
3. Матвеев, А.В. Геохимия четвертичных отложений Беларуси / В.Е. Бордон, А.В. Матвеев. – Мн.: Беларуская навука, 2013. – 191 с.

УДК:326.1

Т.С. Папина, А.Н. Эйрих, Н.С. Малыгина, Т.Н. Усков
АНАЛИЗ ИЗОТОПОВ КИСЛОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ В АТМОСФЕРНЫХ
ОСАДКАХ Г. БАРНАУЛА

T.S. Papina, A.N. Eirikh, N.S. Malygina, T.N. Uskov
ANALYSIS OF OXYGEN AND DEUTERIUM ISOTOPES IN
PRECIPITATION OF BARNAUL CITY

ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения РАН,
656038 г. Барнаул, ул. Молодежная, 1. E-mail: papina@iwer.ru

Аннотация. Представлены результаты анализа изотопного состава δD и $\delta^{18}O$ в атмосферных осадках методом лазерной ИК-спектроскопии, отобранных в г. Барнауле за период с ноября 2013 по октябрь 2014 годов

Abstract. The isotope composition analysis of δD and $\delta^{18}O$ in precipitation of Barnaul city (November 2013-October 2014) was performed with IR laser absorption spectroscopy on Picarro L2130-i equipped with WS-CRDS system.

Атмосферные осадки является важным звеном в круговороте воды. Изменение состава стабильных изотопов кислорода (^{18}O) и водорода (2H) в воде связано с процессами испарения и конденсации. Исследования изменения стабильных изотопов в круговороте воды начались с 1950 годов [1,2,3].

В середине 1980-х годов O'Keefe и Deacon [4] была разработана технология Wavelength Scanned Ring Down Spectroscopy, сокращенно WS-CRDS (*Спектроскопия поглощения света в многопоточных неаксиальных кюветах при сканировании по длинам волн*) для повышения чувствительности определения следовых соединений при исследованиях загрязнений воздушной среды. В последнее время данная технология получила довольно широкое распространение в различных сферах исследований от атмосферного до биофармацевтического мониторинга [5]. Американская компания Picarro (www.picarro.com) эффективно использует технологию WS-CRDS в комбинации с запатентованным мониторингом длин волн в анализаторах изотопного состава воды и газов Picarro L2130-i и Picarro L2140-i. Применение данных технологий позволяет устранять «шумовые» спектральные наложения, характерные для классических ИК-методов и достигать высокой точности и воспроизводимости определения содержания изотопов кислорода и водорода в анализируемых образцах [6].

В Химико-аналитическом центре ИВЭП СО РАН с 2013 года проводится анализ изотопного состава атмосферных осадков на приборе Picarro L2130-i с использованием стандарта VSMOW2 (Vienna Standard Mean Ocean Water 2). Атмосферные осадки отбирали на крыше здания ИВЭП СО РАН – дождь в пластиковые конические контейнеры непосредственно после окончания их выпадения с целью исключения изотопного фракционирования проб. После отбора пробы дождевые осадки фильтровали через мембранный фильтр 0,45 мкм и помещали в пластиковые герметичные контейнеры. Пробы твердых атмосферных осадков (снег) собирали в пластиковые коробки, на месте отбора переносили в пластиковые герметичные пакеты, а затем в лабораторных условиях расплавляли при комнатной температуре, фильтровали и помещали в герметичные контейнеры для дальнейшего анализа.

Каждый анализируемый образец измеряли 3 – 5 раз, через каждые десять измерений выполняли измерение стандартного образца. Точность измерений δD и $\delta^{18}O$ (1σ , $n = 5$) составляет $\pm 0.4 \text{ ‰}$ и $\pm 0.1 \text{ ‰}$, соответственно.

В период с ноября 2013 года по октябрь 2014 года нами были отобраны 64 пробы атмосферных осадков. В течение холодного сезона (с ноября по начало марта) были

отобраны пробы снега, общий объем которых составил 31,6 мм. В течение теплого сезона (с апреля по октябрь) выпало 285,2 мм осадков (42 пробы).

Результаты изотопного анализа показали, что в течение холодного периода варьирования значений $\delta^{18}\text{O}$ составляло от -34,7 ‰ до -16,5 ‰ и δD от -270,7 ‰ до -126,6 ‰, при средневзвешенных (нормированных) значениях -21,5 ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и -163,9 ‰ для δD . В течение теплого периода значения $\delta^{18}\text{O}$ в атмосферных осадках изменялись в широком диапазоне от -17,5 до -2,7 ‰, а δD от -128,5 до -35,4 ‰. Рассчитанные средневзвешенные (нормированные) значения составили -12,2 ‰ для $\delta^{18}\text{O}$ и -89,4 ‰ для δD . Полученные средневзвешенные (нормированные) результаты для обоих сезонов сопоставимы со среднемесячными значениями для близлежащей территории - г. Новосибирска по данным сети GNIP [7].

Таким образом, полученные результаты анализа изотопного состава δD и $\delta^{18}\text{O}$ атмосферных осадков г. Барнаула методом лазерной абсорбционной ИК-спектроскопии на приборе Picarro L2130-i показали значительное варьирование изотопного состава осадков в течение года и хорошую сопоставимость наших данных с результатами международной станции GNIP, расположенной в г. Новосибирске.

Литература

1. Dansgaard, W., The abundance of ^{18}O in atmospheric water and water vapor, *Tellus*, 1953, 5(4): 461—469.
2. Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 1964, v. 16, No 4, pp. 436-463.
3. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 1961, v. 133, No 3464, pp. 1702-1703
4. O'Keefe, A. and Deacon, D. A. G.: Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources, *Rev. Scient. Instr.*, 59(12), 2544—2551, doi:doi:10.1063/1.1139895, 1988.
5. Paul, J. B. and Saykally, R. J.: Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy, *Anal. Chem.*, 69(9), 287A—292A, doi:10.1021/ac971622e, 1997.
6. Dennis, K., Jacobson, G. Measuring water vapor isotopes using Cavity Ring-Down Spectroscopy: improving data quality by understanding systematic errors and calibration techniques. (Электронный ресурс <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2014/EGU2014-14973.pdf>).
7. Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP). (Электронный ресурс http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html)

Ж.К. Шоманова, Р.З. Сафаров, Ю.Г. Носенко
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЗОЛОШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ
АКСУСКОГО ЗАВОДА ФЕРРОСПЛАВОВ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ С
ПОЛУЧЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ

Zh.K. Shomanova, R.Z. Safarov, Yu.G. Nosenko
STUDYING ASH-SLIME WASTE COMPOSITION OF AKSU
FERROALLOY PLANT FOR UTILIZATION PURPOSES AND
CATALYSTS PRODUCTION

Павлодарский Государственный педагогический институт
Инновационный Евразийский университет. E-mail: ruslanbox@yandex.ru

Аннотация. Произведен отбор проб с территории золошламонакопителя Аксуского завода ферросплавов (АЗФ). Выполнен элементный анализ с помощью метода рентгеноспектроскопии. Показаны результаты анализа. Показаны электронные карты концентрационного распределения элементов на территории золошламонакопителя АЗФ построенные с помощью метода нейронной сети. В работе представлены результаты использования данного вида отходов для получения катализатора для нефтехимических процессов.

Abstract. Sampling of wastes from the territory of the ash-slime store of Aksu ferroalloy plant (AFP, Aksu, Kazakhstan) was done. The element analysis by method of X-ray spectroscopy was made. The results of the analysis were presented. Electronic maps of concentrative distribution of elements on the territory of AFP ash-slime store were constructed using a method of neural network. The paper gives the results of using such wastes for catalyst production in petrochemical processes.

Наращивание индустриального потенциала страны неизбежно приводит к увеличению количества вредных выбросов и промышленных отходов, что оказывает крайне негативное воздействие на состояние окружающей среды в регионах. В Казахстане ежегодно образуется порядка 700 млн. тонн промышленных отходов из них токсичных – около 250 млн. тонн. Наибольший удельный вес имеют отходы горнорудных и обогатительных комплексов Карагандинской (29,4%), Восточно-Казахстанской (25,7%), Костанайской (17,0%) и Павлодарской (14,6%) областей [1]. Экологическая обстановка оказывает прямое влияние на здоровье человека. Вопросы утилизации промышленных отходов все более остро поднимаются на всех уровнях во всех слоях общества.

В том случае, когда замкнутого производственного процесса достичь не удастся предпочтительно использовать отходы в качестве вторичного сырьевого ресурса, что особенно важно, так как зачастую отходы производства содержат достаточно высокое количество ценных компонентов, не извлекаемых в ходе технологического процесса. В то же время нередко в золошламовых отвалах содержатся запасы ценных компонентов, равные целому месторождению.

В состав отходов различных производств входят такие элементы как железо, фтор, стронций, магний, алюминий, цинк, медь, хром, молибден, марганец, свинец, титан, уран, радий, торий. Так, производственные отходы Аксуского завода ферросплавов (АЗФ) характеризуются значительным содержанием переходных металлов и могут рассматриваться как вторичные ресурсы для их добычи. Эти элементы имеют огромное промышленное значение, в том числе и в качестве активных центров многих современных катализаторов и каталитических систем для различных процессов нефтехимии и нефтепереработки [2-4].

Таким образом, использование отходов ферросплавного производства в качестве вторичного сырья для получения катализаторов является эффективным способом снижения экологической нагрузки с высокой экономической прибылью. Это связано с тем, что катализатор, сам по себе является ценным продуктом и, вместе с тем, с помощью

катализаторов проводятся экономически эффективные процессы получения ценных топливных фракций, либо химических продуктов.

Вышеизложенные материалы подтверждают, что утилизация отходов производства Аксуского завода ферросплавов путем получения катализаторов для различных химических процессов является перспективным и актуальным направлением. Внедрение результатов исследования может положительно сказаться на экологической ситуации в регионе и способствует развитию замкнутых производств. Последнее крайне важно для Павлодарской области, являющейся крупным индустриальным центром Республики.

Таким образом, целью настоящей работы является получение катализаторов для нефтехимической отрасли на основе промышленных отходов АЗФ с достижением эффекта снижения экологической нагрузки предприятия за счет вторичного использования золошламовой массы.

Экспериментальная часть

Методика отбора проб отходов с золошламонакопителя

Отбор проб проводили для оценки качественного и количественного элементного состава почв на территории отвалов отходов промышленного производства АЗФ. Отбор проб проводили согласно «ГОСТ 17.4.4.02-84. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, биологического и гельминтологического анализа», «ГОСТ 17.4.3.01-83. Почвы. Общие требования к отбору проб», «ГОСТ 5180-84. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик».

Элементный анализ проб отходов золошламонакопителя аксуского завода ферросплавов

Элементный анализ объединенных проб отходов выполнен с помощью метода Japan Computer X-ray analyser JCXA 733. Спектры образцов получали трехкратно. За основной показатель содержания элемента брали среднее значение.

Методика приготовления катализатора

Полученную золошламовую массу промывали дистиллированной водой для отделения мелких органических частиц. Затем высушивали на воздухе в чашках Петри до получения кашицеобразной массы. Лабораторным экструдером формовали массу для получения цилиндрических гранул диаметром 3-4 мм и длиной 10-15 мм (рисунок 1). После этого гранулы высушивали при 100 – 150 °С в течение 5 часов при скорости подъема температуры 25-30 °С в час, затем прокаливали при температуре 200 °С в течение 1 часа, при 300 °С – 1 час, при 400 °С – 1 час, при 500 °С – 5 часов. Прокаливание проводят при температуре более высокой, чем температура каталитической реакции.

Методика проведения гидрокрекинга отходов резины

Формованный термообработанный катализатор испытывали в процессе гидрокрекинга отходов резины (изношенные автопокрышки) на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора в атмосфере аргона при следующих технологических параметрах: температура (350 - 400 °С), давление ($P_{Ar} = 5 \text{ МПа}$).

Исследование каталитической активности проводили по следующей методике: навеску 15 г. мелкоизмельченной резины (0,4 – 0,6 мм) смешивали с 15 г. мазута (фракция 650 °С), выполняющего функцию пастообразователя, и 0,67 г. исследуемого катализатора. Процесс проводили при температуре 400 °С и давлении аргона 5 МПа в течение одного часа. Методика аналогична описанной ранее [5].

Хроматографический анализ продуктов реакции

Анализ выполнялся на хроматографе «Кристалл 2000М» с пламенно ионизационным детектором на универсальной капиллярной колонке. Результаты обрабатывались на программе «NetChrom 2.0». Газ носитель – аргон.

Результаты и их обсуждения

Отбор проб золошламовой массы с территории золошламонакопителя АЗФ

Золошламонакопитель АЗФ представляет собой озеро, в котором накапливаются производственные отходы. Точечные пробы отбирали на пробной площадке из одного слоя с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетического горизонта данного типа почвы. Точечные пробы отбирали по генетическим горизонтам на всю глубину почвенного профиля массой не более 200 г каждая. Количество точечных проб соответствует ГОСТ 17.4.3.01-83 и составляет 80 образцов отходов. Для химического анализа объединенную пробу составляли из пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки. Масса объединенной пробы – не менее 1 кг. Всего получено 16 объединенных проб.

Состав отходов АЗФ

Элементный анализ объединенных проб отходов выполнен с помощью метода рентгеноспектрального анализа. Элементный анализ катализатора, выполненный с использованием метода рентгеноспектрального анализа, показал среднее содержание элементов (вес. %) кислорода – 46,18, натрия – 0,54, магния – 5,01, алюминия – 1,23, кремния – 34,16, серы – 0,40, хлора – 0,26, калия – 1,41, кальция – 4,44, титана – 0,01, хрома – 1,73, марганца – 2,18, железа – 1,01, цинка – 1,38, олова – 0,06. Результаты анализа проб выражены в виде средних значений.

Переработка отходов резиновой промышленности с использованием полученного катализатора

Основными продуктами процесса переработки изношенных автомобильных шин являются газы (используемые для дожигаания), жидкие продукты (топливо, добавки к топливу, масла), твердый остаток. В результате эксперимента, по методике описанной выше, выход жидкого продукта со взвешенной твердой фазой составил 19,97 г., а выход газообразной фазы – 10 г. Полученную жидкую фракцию подвергали перегонке в результате получены следующие фракции: бензиновая (0-180 °С) – 4,92 г.; керосиновая (180-250 °С) – 3,67 г.; дизельная (280-320 °С) – 4,37 г.; остаток – 7,01 г.

По данным хроматографического анализа (рисунок 5) было установлено, что в результате гидрокрекинга отходов резины на термообработанном катализаторе были получены в основном группы парафинов, изопарафинов, нафтеновых и ароматических углеводородов. Массовые доли групп продуктов были получены в следующем соотношении: парафины (3,374 %), изопарафины (33,280 %), ароматика (8,870 %), нафтены (3,394 %).

Приготовленный катализатор использовали в процессе гидрокрекинга отходов резины. Жидкую фракцию продукта подвергали перегонке в результате получены следующие фракции: 0-180 °С – 4,92 г.; 180-250 °С – 3,67 г.; 280-320 °С – 4,37 г.; остаток – 7,01 г. По данным хроматографического анализа (рисунок 25) было установлено, что в результате гидрокрекинга отходов резины на термообработанном катализаторе были получены в основном группы парафинов, изопарафинов, нафтеновых и ароматических углеводородов. Массовые доли групп продуктов были получены в следующем соотношении: парафины (3,374 %), изопарафины (33,280 %), ароматика (8,870 %), нафтены (3,394 %).

Было изучено влияние условий процесса на выход жидкой фракции. Влияние температуры на конверсию отходов резины показало, что оптимальной в данном процессе является температура 400 °С. Снижение температуры ведет к снижению скорости процесса. Увеличение температуры способствует усилению крекирующей функции катализатора сполучением большего количества газовой фазы. Навеска катализатора 0,67 г. является наиболее оптимальной для выхода жидкого продукта, в котором преобладает бензиновая фракция. При соотношении резины и пастообразователя (мазута) 1:3 октановое число бензиновой фракции по исследовательскому методу составило 77 пунктов.

Заключение

Таким образом, любые отходы – это, прежде всего дешевое и доступное сырье. За счет этого сырья возможно обеспечение экономической эффективности предлагаемой технологии, главной основой которой является именно утилизация отходов. Отходы, как и все продукты, образующиеся в результате переработки, пользуются спросом и могут быть использованы во многих направлениях в промышленности при производстве целевых продуктов (жидкие – в качестве топлива, газ – для дальнейшего синтеза, дожигания и в качестве источника тепла, твердый остаток – как добавка к дорожным битумам либо сорбент). В результате работы была показана возможность эффективной утилизации отходов ферросплавного производства с получением катализатора, активного в нефтехимическом процессе. Активность полученного катализатора успешно продемонстрирована на процессе каталитической конверсии отходов резины с получением моторных топлив и масел.

Литература

1. Абдинов Р.Ш. Современное состояние безопасного обращения с твердыми бытовыми отходами // Вестник КазНТУ. - 2010. - №6. - С. 72-76.
2. Ташмухамбетова Ж.Х., Шокорова Л.А., Соколова В.В., Наймушина И.В., Чанышева И.С. Новые наноразмерные катализаторы окисления углеводородов кислородом на основе металлокомплексов // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2012. - №4. - С. 29-37.
3. Букетов Е.А., Ермагамбет Б.Т., Исмагулова С.К., Нуртазина Г.М., Касенов Б.К., Ордабаева А.Т., Туматаева Б.Б. Теория и практика ожижения угля в жидкие продукты // Вестник КарГУ Сер.химическая. - 2005. - №2. - С. 58-60
4. Rambabu N., Badoga Sandeep, Soni Kapil K., Dalai A.K., Adjaye J. Hydrotreating of light gas oil using a NiMo catalyst supported on activated carbon produced from fluid petroleum coke// Frontiers of Chemical Science and Engineering. - 2014. - №2. – P. 161-170
5. Аубакиров Е.А., Каирбеков Ж.К., Файзуллаева М.Ф., Туленов М.С., Джолдасов Э.М. Переработка резиносодержащих отходов с применением каталитических гидрогенизационных процессов // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2010. - №2. - С. 68-71.

Ж.К. Шоманова, Р.З. Сафаров, Ю.Г. Носенко
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА ПОЛУЧЕННОГО В
РЕЗУЛЬТАТЕ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ АКСУСКОГО ЗАВОДА
ФЕРРОСПЛАВОВ

Zh.K. Shomanova, R.Z. Safarov, Yu.G. Nosenko
STUDY OF COMPOSITION OF CATALYST OBTAINED AS A RESULT
OF AKSU FERROALLOY PLANT WASTES UTILIZATION

Павлодарский Государственный педагогический институт
Инновационный Евразийский университет. E-mail: ruslanbox@yandex.ru

Аннотация. Золошламовые отходы Аксуского завода ферросплавов использовали для приготовления катализатора для нефтехимических процессов. Представлены результаты анализов выполненных с помощью методов: рентгеноспектрального анализа, электронной микроскопии, оже-спектроскопии. Представлены результаты химических процессов с использованием полученного катализатора.

Abstract. Ash-slime wastes of the Aksu ferroalloy plant (AFP, Aksu, Kazakhstan) were used for obtaining of a catalyst for petrochemical processes. The results of analysis made with the application of methods of X-Ray analysis, electron microscopy and Auger spectroscopy are presented. The results of chemical processes using the obtained catalyst are presented as well.

По данным Министерства охраны окружающей среды РК в Казахстане ежегодно образуется порядка 700 млн. тонн промышленных отходов. Как сообщает МООС, "в стране накоплено более 22 млрд. тонн отходов, из них более 16 млрд тонн техногенных минеральных образований и около 6 млрд тонн опасных отходов."

Проблема утилизации промышленных отходов актуальна не только для Республики Казахстан, но и для огромного количества других стран с развитой индустриальной сферой [1]. Отходы металлургического производства представляют особый интерес из-за своего состава. Известно, что в состав отходов зол и шламов металлургического производства входит ряд ценных элементов, в особенности переходных металлов, таких как хром, железо, марганец, ванадий, титан и т.д. Содержание некоторых из перечисленных элементов в отходах металлургических производств достигает такого уровня, что отвалы могут рассматриваться как вторичные месторождения для добычи этих ценных металлов [2].

Утилизация отходов металлургических производств необходима для создания замкнутых производств с максимальной экономической и экологической эффективностью [3,4]. Замкнутое производство на металлургическом производстве в основном основывается на использовании отходов в производстве строительных материалов [5,6]. Однако при производстве строительных материалов из такого рода отходов недостаточно эффективно используются ценные элементы, входящие в состав отходов. Гораздо более эффективно получать катализаторы на основе отходов такого типа.

Экспериментальная часть

Элементный анализ, электронная микроскопия, Оже-спектроскопия

Элементный анализ, электронную микроскопию и исследование методом Оже-спектроскопии проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610 (Japan) с помощью метода Japan Computer Xray analyser JCXA 733.

Приготовление катализатора

Полученную золошламовую массу промывали дистиллированной водой для отделения мелких органических частиц. Затем, смешивали с неактивированной глиной – кальцит (1/8 часть) и силикатом натрия в качестве связующего компонента. Лабораторным экструдером формовали массу для получения цилиндрических гранул диаметром 1,5-2 мм и длиной 10-15 мм. После этого гранулы высушивали при 100 – 150 °С в течение 5 часов при скорости подъема температуры 25-30 °С в час, затем прокаливали при температуре

200 °С в течение 1 часа, при 300 °С – 1 час, при 400 °С – 1 час, при 500 °С – 5 часов. Прокаливание проводят при температуре более высокой, чем температура каталитической реакции.

Методика каталитического крекинга газойля

Катализатор, приготовленный на основе отходов АЗФ, использовали в реакции каталитического крекинга углеводородного сырья на основе нефти – газойль (240-350 °С) – на лабораторной проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Объем катализатора – 75 мл. Температура процесса от 450 до 500 °С. Давление – атмосферное. Объемная скорость подачи сырья – 1,5 мл/мин.

Результаты и их обсуждения

Элементный анализ

Элементный анализ проводили дважды. Сначала исследовали состав проб отходов полученных с территории золошламонакопителя Аксуского завода ферросплавов (АЗФ). Затем исследовали состав приготовленного катализатора.

Элементный анализ проб отходов выполнен с помощью метода рентгеноспектрального анализа. Спектр каждой пробы снимался трехкратно. В результате брали среднее значение. Элементы не равномерно распределялись по территории золошламонакопителя. Для выражения усредненного состава отходов суммировали значения концентраций элементов в каждой пробе. Результаты анализа выражены в виде средних значений, вес. %: О - 46,18; Si - 34,16; Mg – 5,01; Са – 4,44; Mn – 2,18; Cr – 1,73; К – 1,41; Zn – 1,38; Al – 1,23; Fe – 1,01; Na – 0,54; S – 0,4; Cl – 0,26; Sn – 0,06.

Результаты анализа показывают достаточно высокое содержание каталитически активных металлов, таких как Cr, Mn, Fe. Этот факт указывает на то, что полученный материал может быть использован для приготовления катализаторов для различных процессов химической промышленности.

Катализатор готовили из материала отходов путем формования и прокаливания согласно методике описанной выше. Результаты элементного анализа гранул полученного катализатора выражены в виде средних значений, вес. %: О – 49,67; Si – 33,83; Mg – 5,03; Са – 1,09; Mn – 1,47; Cr – 1,50; К – 1,63; Zn – 1,31; Al – 1,42; Fe – 1,01; Na – 0,93; S – 0,45; Cl – 0,67.

Видимые различия в содержании некоторых элементов, таких как олово, кальций объясняются не равномерным распределением элементов по территории золошламонакопителя. Это приводит к тому, что элемент может содержаться в отдельной грануле в следовых количествах, либо вообще отсутствовать.

Оже-спектроскопия и электронная микроскопия

Распределение элемента на поверхности катализатора является одним из важных показателей. В лучшем случае распределение должно быть равномерным. Однако могут наблюдаться и кристаллиты, в результате чего наблюдаются неравномерные скопления элемента на малых участках поверхности гранулы катализатора. Оже-спектроскопия позволяет получать данные о концентрациях атомов различных элементов и позволяет судить о распределении атомов элементов на поверхности [7].

Мы исследовали распределение по поверхности гранулы катализатора каталитически активных металлов, входящих в состав катализатора, с помощью метода Оже-спектроскопии (рисунок 1). Результаты анализа показывают хорошее распределение Cr и Fe. Также обнаружено, что марганец представлен немного более крупными кристаллитами, которые распределены менее однородно.

Методом электронной микроскопии установлено, что обработка гранул катализатора температурой приводит к изменению поверхности. На рисунке 2 а. видны крупные неоднородные частицы. Прокаливание приводит к увеличению пористости поверхности катализатора и диспергированию частиц на его поверхности (рисунок 2 б). Таким образом, результаты электронно-микроскопического анализа подтверждают активирующее значение стадии прокаливания в ходе приготовления катализатора.

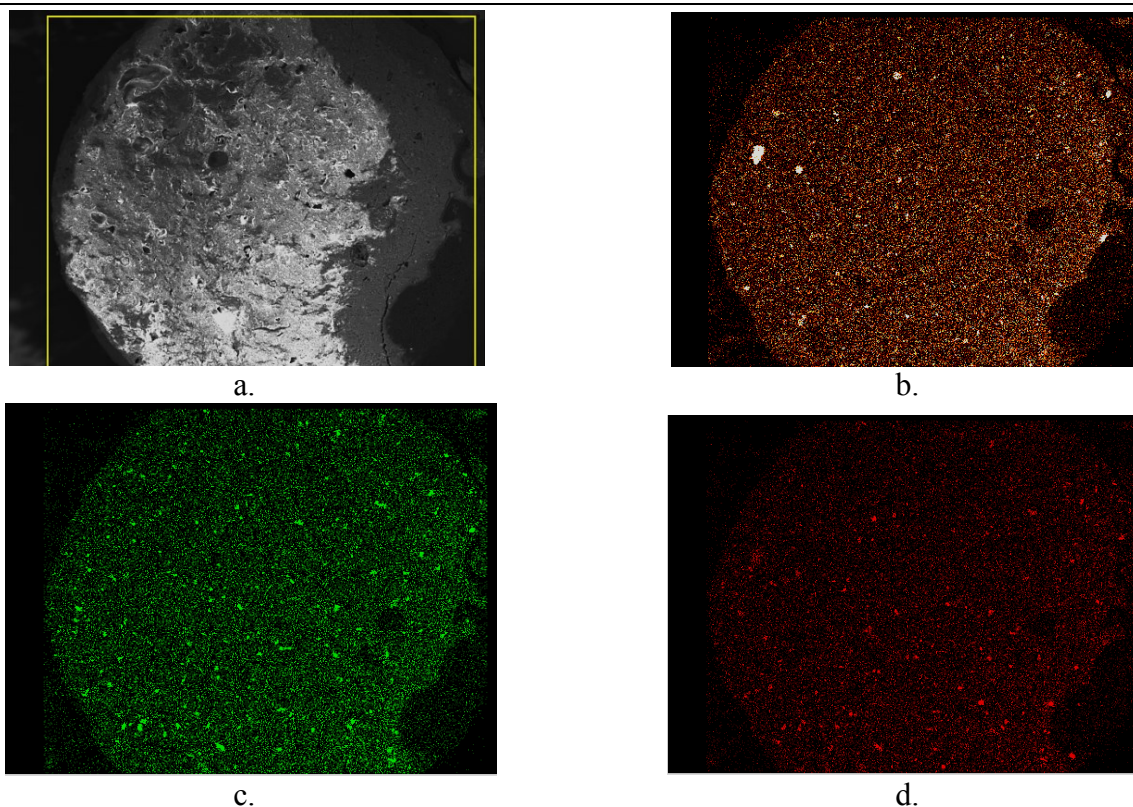


Рисунок 1. Распределение элементов по торцевой поверхности гранулы катализатора (a. – электронная микрофотография, b. – Mn, c. – Cr, d. – Fe)

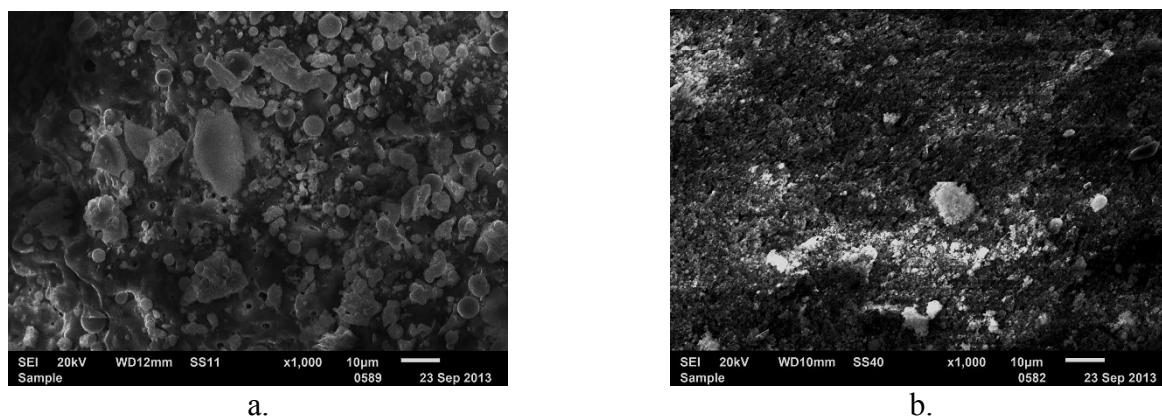


Рисунок 2. Электронные микрофотографии образцов (a. – исходная проба отходов, b. – термообработанный гранулированный катализатор)

Каталитический крекинг газойля

Полученный катализатор использовали в процессе каталитического крекинга углеводородного сырья на основе нефти – газойль (дизельное топливо 240-350 °С) – на стационарной лабораторной установке. Эксперимент проводили в сравнении температурных режимов, при 450 °С и 500 °С. Результаты отображены в таблице 1.

Обнаружено, что при более высокой температуре достигается более высокая глубина превращения, а при температуре 450 °С – более высокая селективность по выходу жидкофазных продуктов. Таким образом, переработка золошлама ферросплавного производства с получением катализатора позволяет получить ценный продукт – катализатор крекинга газойля, что подтверждает высокую экономическую эффективность предлагаемого способа утилизации данного вида промышленных отходов.

Результаты эксперимента по исследованию активности гетерогенного катализатора на основе отходов АЗФ в процессе каталитического крекинга газойля (P = 690 мм.рт.ст., m сырья = 40 г.)

T, °C	Выход продуктов крекинга, % масс.					Глубина превращения, % масс.	Селективность по выходу жидк. продуктов, %
	Газ	Бензин (НК - 200 °C)	Средний дистиллят (200-270 °C)	Газойль (270-350 °C)	Остаток, (> 350 °C)		
500	2,00	23,99	29,48	18,28	26,25	55,47	96,39
450	0,43	18,92	32,08	44,98	3,59	51,43	99,16

Литература

1. V. A. Dolinskii, L. D. Nikitin, A. A. Odintsov, K. I. Domnin, Steel in Translation 40 (2010) 712 – 716
2. T. V. Chusovitina, I. I. Ovchinnikov, N. L. Sizova, E. N. Men'shikova, L. B. Khoroshavin, S. N. Tabatchikova, T. M. Golovina, L. S. Beklemisheva, Refractories 33 (1992) 103 – 106
3. A.V. Zhdanov, V.I. Zhuchkov, V.Ya. Dashevskii, L.I. Leont'ev, Steel in Translation 44 (2014) 236 – 242
4. P. A. Kravchenko, O. N. Sezonenko, O. L. Bepalov, E. V. Kondakov, I. P. Kuraeva, Steel in Translation 38 (2008) 761 – 763
5. P.V. Menshov, Y.V. Khlupin, O.I. Nalesnik, A.V. Makarovskikh, Procedia Chemistry 10 (2014) 184 – 191
6. W. Gutt, P. J. Nixon, Matériaux et Construction 12 (1979) 255 – 306
7. S. S. Elovikov, Soros Educational Journal 7 (2001) 82 – 88 (in Russian)

Ю.С. Подковырина¹, Д.Г. Неvidомская², Т.Н. Минкина², А.В. Солдатов¹
СОВРЕМЕННЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ИЗУЧЕНИИ
ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА

Yu.S. Podkovyrina, D.G. Nevidomskaya, T.M. Minkina, A.V. Soldatov
MODERN SPECTROSCOPY TECHNIQUES FOR STUDYING HUMIC
ACIDS OF DIFFERENT GENESIS

¹МИЦ «Интеллектуальные материалы» ЮФУ, 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5; ²Академия биологии и биотехнологии ЮФУ, 344090, Россия, г.Ростов-на-Дону, просп. Стачки 194/1. E-mail: yuliya.podkovyrina@bk.ru, dnevidomskaya@mail.ru, tminkina@mail.ru, soldatov@sfedu.ru

Аннотация. Описываются результаты современных методов рентгеновской спектроскопии поглощения XANES и ИК-спектроскопии при изучении органического вещества чернозема обыкновенного и бурого угля. Молекулярная структура гуминовой кислоты бурого угля в большей степени обогащена циклическими фрагментами, чем гуминовая кислота чернозема обыкновенного. Степень ковалентности связи иона Cu^{2+} с функциональными группами в молекуле гуминовой кислоты бурого угля выше, чем в гуминовой кислоте чернозема.

Abstract. Results of modern techniques X-ray absorption spectroscopy XANES and IR-spectroscopy for investigation of organic matter ordinary chernozem and brown coal were described. The molecular structure of humic acid brown coal more enriched by cyclic fragments than in ordinary chernozem. The degree of covalence of the Cu^{2+} ions with functional groups in the molecule of humic acid of brown coal more than in humic acid of chernozem.

Проблема экологического мониторинга состояния окружающей среды в настоящее время является очень важной для человечества. Ученые, которые занимаются данным вопросом, прибегают не только к традиционным в своей области методам исследования, но и успешно применяют современные экспериментальные и теоретические методы, хорошо зарекомендовавшие себя в других областях науки. К примеру, развитие источников синхротронного излучения, дало возможность существенно расширить набор экспериментальных методик для изучения геологических и биологических объектов [1].

Рентгеновская спектроскопия поглощения (XAS – X-ray absorption spectroscopy) является методом, зарекомендовавшим себя во многих областях исследований, включая и науки об окружающей среде. Метод XAS дает возможность исследовать образцы, которые не могут быть изучены традиционными методами, например, с помощью рентгеновской дифракции (XRD – X-ray diffraction). Более того, спектроскопия XAS позволяет напрямую определять зарядовое состояние элементов в веществе, в то время как остальные методы могут быть довольно длительными и давать ложную информацию. Тонкая структура рентгеновского спектра поглощения условно разделяется на две части: околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (XANES – X-ray absorption near edge structure) и дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (EXAFS – extended X-Ray absorption fine structure). Метод EXAFS дает информацию о координационном окружении и типе атомов, ближайших к поглощающему, который взаимодействует с рентгеновским излучением определенной энергии. XANES спектр включает в себя предкраевую область, область скачка поглощения, а также окологкраевую область за краем поглощения. XANES спектроскопия позволяет получить информацию о зарядовом состоянии атома, о локальной атомной и электронной структуре вокруг поглощающего атома.

Цель настоящей работы – используя современные методы инфракрасной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения исследовать качественный состав важной составной части гумуса – гуминовых кислот и провести анализ пространственно-структурной организации ионов Cu (II) в них.

Объектами исследования являются образцы гуминовых кислот, выделенные согласно общепринятой методике [2] из чернозема обыкновенного карбонатного Ростовской области и бурого угля Александрийского месторождения. Данные препараты гуминовых кислот насыщались ионами Cu^{2+} в форме нитратов. Для сопоставления с образцами гуминовых кислот представлены экспериментальные спектры исходного медьсодержащего соединения – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

При характеристике образцов были измерены ИК-спектры пропускания на лабораторном ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1202. Для каждого образца было измерено 100 сканов в диапазоне 450 см^{-1} до 4500 см^{-1} .

Экспериментальные данные околороговой тонкой структуры рентгеновских спектров вблизи К-края поглощения XANES были получены на станции «Структурное материаловедение», расположенной на канале 1.3б Курчатовского центра синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт». Источником синхротронного излучения на канале 1.3б служит поворотный магнит с полем 1.7 Тл накопительного кольца «Сибирь-2». При генерации синхротронного излучения энергия электронного пучка составляет 2.5 ГэВ, средний ток 60-70 мА [3].

ИК-спектр гуминовой кислоты, выделенной из чернозема обыкновенного, содержит интенсивные полосы поглощения около $3427\text{--}3544 \text{ см}^{-1}$, обусловленные гидроксильными группами, связанными водородными связями (рис. 1). Карбоксильная группа COOH определяется по полосе около $1700\text{--}1720 \text{ см}^{-1}$ в спектре чистой гуминовой кислоты чернозема. Интенсивность этой полосы нивелируется при образовании солей, образующихся при насыщении иона Cu (II), когда свободная карбоксильная группа преобразуется в карбоксилатную. Карбоксилатная группа интенсивно поглощает колебания при $1590\text{--}1590 \text{ см}^{-1}$ и 1400 см^{-1} и сильно колеблется по спектрам гуминовых кислот, выделенных из чернозема и бурого угля, что указывает на различное содержание групп в гуминовых кислотах различного происхождения. В спектрах гуминовых кислот в диапазоне $1600\text{--}1610 \text{ см}^{-1}$ проявляются $\text{C}=\text{C}$ связи ароматических систем, однако здесь также влияет вода и азотсодержащие группировки. В особых случаях связи металл-кислород интенсивные пики могут наблюдаться в области между 150 и 450 см^{-1} . Пики средней интенсивности связаны с $\text{Cu}\text{—O}\text{—N}$ связью и должны наблюдаться в интервале $845\text{--}900 \text{ см}^{-1}$. Сильная полоса около 880 см^{-1} в препарате гуминовой кислоты чернозема при насыщении принадлежит концевым группам $\text{C}=\text{CH}_2$. Присутствие воды должно приводить к появлению очень интенсивного пика в районе 1640 см^{-1} . Уступы на полосах поглощения связаны с деформационными колебаниями групп. Полосы метильных и мителеновых группировок в спектрах гуминовых кислот идентифицируются в области валентных колебаний $\text{—C}\text{—N}$ при $2860\text{--}2920 \text{ см}^{-1}$ и в области деформационных колебаний в интервале $1360\text{--}1480 \text{ см}^{-1}$.

Можно предположить, что в черноземах ароматическое ядро гуминовых кислот представлено в виде многозамещенных соединений, преимущественно за счет карбоксильных (в чистой гуминовой кислоте) и карбоксилатных (при насыщении гуминовых кислот $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) функциональных групп. Для препарата гуминовой кислоты бурого угля при насыщении Cu^{2+} наблюдается практически полное отсутствие интенсивностей полос поглощения, соответствующих компонентам периферических структур (1400 , 1230 , 1050 см^{-1} и др.), что увеличивает долю ароматизированных (циклических) фрагментов молекул.

Анализ экспериментальных XANES спектров (рис. 2а) показывает, что на всех спектрах наблюдается предкраевая особенность в области $8970\text{--}8980 \text{ эВ}$. Данная особенность характерна для электронного перехода с $1s \rightarrow 3d$ уровень, и также является индикатором связывания ионов меди в октаэдрических и тетраэдрических позициях. XANES спектры всех трех образцов имеют ярко выраженную предкраевую особенность, что позволяет судить об октаэдрическом окружении ионов Cu^{2+} [4].

Интенсивность XANES спектров К-края Cu в гуминовых кислотах выше по сравнению со спектром референтного соединения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Также для этих спектров характерно отсутствие особенности в энергетической области соответствующей 9015 эВ. Для более детального анализа особенностей спектров рентгеновского поглощения были рассчитаны их первые производные (рис. 2б).

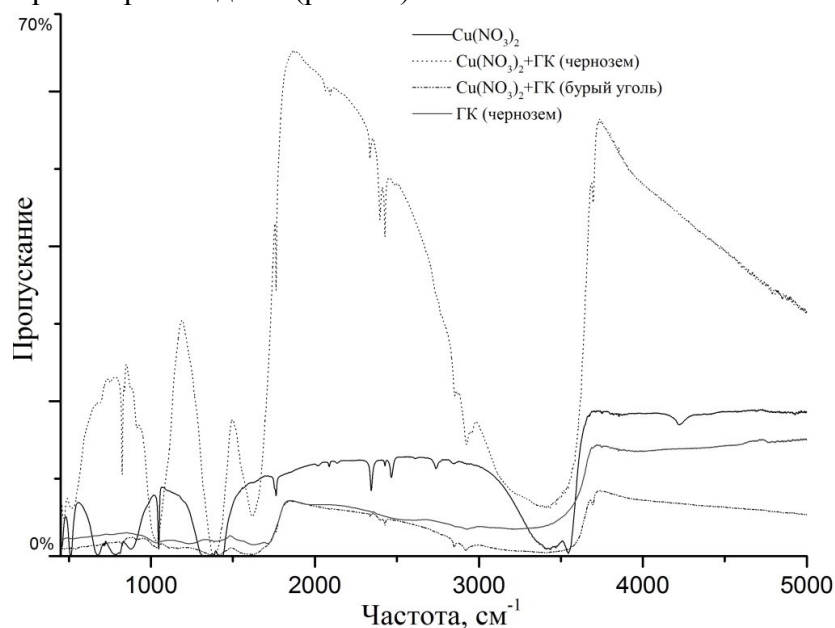


Рисунок 1. ИК-спектры гуминовых кислот чернозема обыкновенного и бурого угля

Для спектров первой производной характерно расщепление на два пика α и β . В спектре $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ интенсивность этих пиков одинаковая. Наибольшая разница в интенсивности α и β пиков в спектре гуминовой кислоты, выделенной из чернозема обыкновенного. Пик α характеризует степень ковалентности связи между Cu^{2+} и функциональными группами гуминовых кислот. Чем ниже интенсивность пика α , тем выше степень ковалентности связи, что наблюдается на спектре гуминовой кислоты, выделенной из бурого угля (рис. 2а). Интенсивность второго пика β определяется вероятностью перехода на $1s \rightarrow 4p_z/p_y$ уровень. Также в литературе описывается [5], что наибольшую интенсивность пик β имеет в спектрах препаратов гуминовых кислот, содержащих адсорбированные ионы Cu^{2+} . При этом образуются тройные комплексы, в которых центральную позицию занимает ион Cu^{2+} , связанный с органическими компонентами.

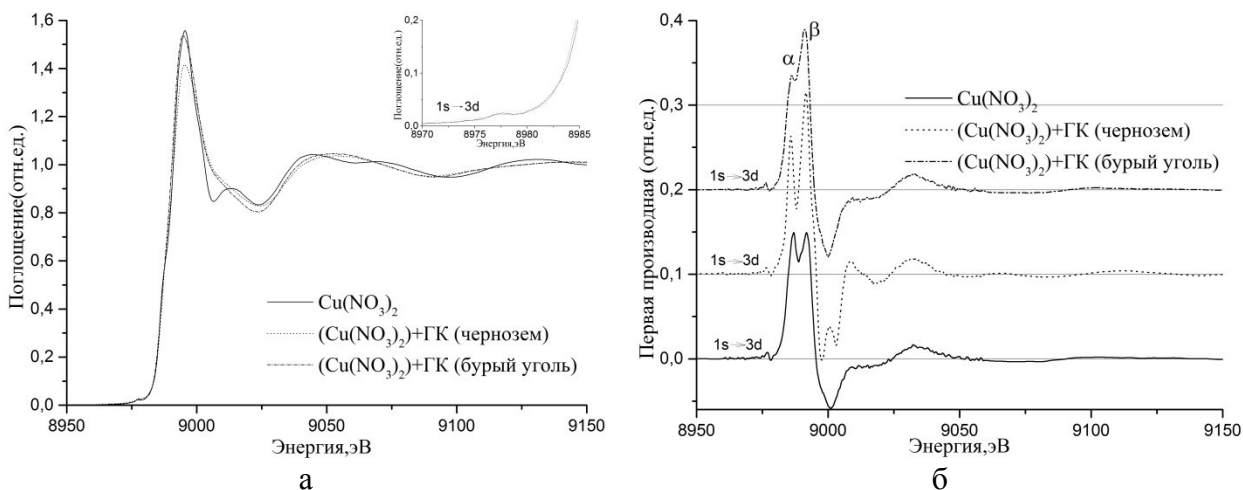


Рисунок 2. XANES спектры К-края Cu в гуминовых кислотах (а) и первые производные XANES спектров (б), выделенных из чернозема обыкновенного и бурого угля

Таким образом, с помощью методов инфракрасной и рентгеновской спектроскопии исследовано электронное и молекулярно-структурное состояние гуминовых кислот разного генезиса. Молекулярная структура гуминовой кислоты бурого угля в большей степени обогащена циклическими фрагментами, чем гуминовая кислота чернозема обыкновенного. Степень ковалентности связи иона Cu^{2+} с функциональными группами в молекуле гуминовой кислоты бурого угля выше, чем в гуминовой кислоте чернозема.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 14-05-31488 мол_a и № 14-05-31469 мол_a.

Литература

1. Synchrotron-Based Techniques in Soils and Sediments. Edited by Balwant Singh and Markus Gräfe. Elsevier B.V. The Netherlands. 2010. Vol. 34. 480 p.
2. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М., 1984. 272 с.
3. Chernyshov A.A, Veligzhanin A.A, Zubavichus Y.V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov synchrotron radiation source: recent instrumentation upgrades and experimental results. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2009. Vol. 603. P. 95-98.
4. Minkina T.M., Soldatov A.V., Motuzova G.V., Podkovyrina Yu.S., Nevidomskaya D.G. Speciation of copper and zinc compounds in artificially contaminated chernozem by X-ray absorption spectroscopy and extractive fractionation // Journal of Geochemical Exploration. 2014. Vol. 144. P. 306-311.
5. Alcacio T.E., Hesterberg D., Chou J.W., Martin J.D., Beauchemin S., Sayers D.E. Molecular scale characteristics of Cu (II) bonding in goethite-humate complexes // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2001. Vol. 65. No 9. P. 1355-1366.

А.Н. Эйрих, Т.Г. Серых, Т.С. Папина
АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В
ПИТЬЕВОЙ И ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

A.N. Eirikh, T.G. Serykh, T.S. Papina
ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN DRINKING AND NATURAL
WATER

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения РАН, 656038 г. Барнаул, ул. Молодежная, 1
E-mail: alnik@iwep.ru

Аннотация. Рассмотрены основные этапы анализа микроэлементов в питьевой и природной воде методами атомно-абсорбционной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Приведены пределы определения некоторых элементов АА и ICP–MS методами на приборах SOLAAR M6 и ICAP Q.

Abstract. Major stages of the analysis of trace elements in drinking and natural water by atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry are discussed. Detection limits for some elements by AAS and ICP-MS methods with the use of spectrometers SOLAAR M6 and ICAP Q are presented.

Низкие уровни содержания микроэлементов в питьевой и природной воде требуют применение чувствительных методов аналитического контроля. В настоящее время существует большой спектр аналитических методов элементного анализа состава питьевых и природных вод. Широкое распространение при определении микроэлементов получили методы: полярографические, электрохимические, инверсионной вольтамперометрии, атомно-эмиссионный, атомно-флюоресцентный, нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный, масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой. Ведущее место при анализе микроэлементов водных проб занимают методы атомно-абсорбционный (АА) и масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой (ИСП–МС). Существуют определенные требования к анализу элементов в пробах питьевых и природных вод. Основные правила изложены в нормативных документах в области государственного контроля качества воды [1, 2, 3, 4, 5]. Использование АА и ИСП–МС методов позволяет определить более 60 элементов в исследуемой пробе воды. Но в лабораторной практике не всегда удается провести полный элементный анализ водных проб из-за ряда возникающих проблем. При исследовании качества воды необходимо соблюдать общие требования к отбору, консервации и подготовке проб компонентов водной среды к анализу. Часто допускаются ошибки на начальных стадиях контроля, которые не исправляются последующими стадиями, а только суммируются при переходе от одной стадии к другой [6].

Особое внимание уделяется отбору проб. Основные правила отбора проб при исследовании водных объектов изложены в нормативных документах в области государственного контроля качества воды (ГОСТ 31861-2012; ГОСТ 31862-2012; ГОСТ 31870–2012; ГОСТ Р 51232-98) [1, 7, 8, 9].

Общие принципы отбора проб, изложенные в перечисленных выше нормативных документах, сводятся к следующим положениям:

1. Отобранная проба должна быть репрезентативной, т.е. типичной для всего исследуемого объекта;
2. Отбор пробы, хранение, транспортировка и работа с ней должны проводиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов или в свойствах воды в течение времени, отделяющего момент отбора пробы от ее анализа;

3. Выбор способа консервирования пробы и ее объем должны производиться с учетом используемого метода лабораторного анализа;
4. Все условия отбора пробы должны четко документироваться.

При анализе природных вод необходимо четко следовать поставленной цели исследования. Для определения массовых концентраций растворенных форм элементов необходимо проведение фильтрования через лавсановый мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Определение массовых концентраций общего содержания растворенных и взвешенных форм не требует проведение фильтрования.

Для стабильности микроэлементного состава необходимо применять консервирование водных проб на месте отбора. В качестве консервантов водных проб рекомендуют использовать азотную и/или соляную кислоту. При этом, важное значение имеет чистота используемых реактивов. Для получения низких пределов определения предпочтительно использовать кислоты маркировки особо чистые (осч) [10]. При необходимости, можно проводить очистку кислот с помощью системы перегонки, наиболее используемые Berghof BSB-939-IR и Savillex DST-1000. Для хранения перегнанной кислоты лучше всего использовать посуду из полиэтилена высокого давления (HDPE) или фторопласта [10,11].

Для отбора и хранения проб воды желательно использовать специально подготовленную посуду из полиэтилена низкого давления (LDPE, PP,) предварительно очищенную 5 % -ным раствором азотной кислоты. Для учета загрязнения посуды и реактивов при хранении и транспортировки проб воды необходимо использование «полевой холостой» пробы, которую наряду с отобранными пробами воды доставляют в лабораторию для проведения анализа.

Следовательно, для получения достоверных результатов определения микроэлементов в питьевой и природной воде важно следовать всем правилам отбора, консервации, хранения и транспортировки водных проб.

Для измерения массовых концентраций микроэлементов в пробах питьевых и природных вод в Химико-аналитическом центре ИВЭП СО РАН используются методы атомно-абсорбционной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Для получения надежных результатов определения необходимо правильное использование рекомендуемых методик, но в нормативных документах, предлагаемых для анализа, не всегда указывают на проблемы, которые могут возникать при исследовании природных и питьевых вод. При анализе микроэлементного состава водных проб предложенными методами существуют две основные причины получения неправильных результатов: матричный эффект и спектральные наложения [10].

Для получения количественных характеристик состава воды нами используется метод внешнего стандарта на основе построения градуировок по результатам измерения растворов, содержащих известные концентрации элементов. Для атомно-абсорбционной спектроскопии применяются аттестованные Государственные стандартные образцы (ГСО) элементов, для масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой стандарт «68 Element Standart» (США), аттестованный на содержание 68 элементов (Solution A, Solution B, Solution C). Для контроля правильности определений приготовления градуировочных растворов используются образцы сравнения (Trace Metals in Drinking Water) и применяется метод добавок. Пределы определения некоторых элементов (мкг/дм^3) в зависимости от используемого метода анализа приведены в таблице 1.

Таким образом, для получения надежных и достоверных результатов определения микроэлементов в питьевой и природной воде методами атомно-абсорбционной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой важно следовать

всем правилам стадий анализа проб от отбора, консервации, хранения, транспортировки до устранения матричного эффекта и спектральных помех.

Таблица 1

Пределы определения микроэлементов методами АА и ИСП–МС на приборах SOLAAR M6 и ICAP Q, мкг/дм³

Элемент	Пламя ААС	ЭТ ААС	ИСП–МС
As	–	0,3	0,001
Cd	100	0,03	0,001
Co	100	0,1	0,001
Cu	100	0,1	0,006
Fe	100	1,0	0,5
Mn	10	0,03	0,003
Pb	100	0,1	0,003
Zn	10	0,1	0,02

Пламя ААС - пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия,
ЭТ ААС – электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия,
ИСП–МС – масс - спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Литература

- ГОСТ 31870–2012 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии. – Москва. Стандартинформ, 2013
- ПНД Ф 14.1:2.4.138–98; Методика выполнения измерений массовых концентраций калия, лития, натрия и стронция в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Москва 1998 (издание 2010 г.)
- ПНД Ф 14.1:2.4.139–98; Методика измерений массовой концентрации кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Москва 1998 (издание 2010 г.)
- ПНД Ф 14.1:2.4.140–98; Методика измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы и хрома в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией. Москва 1998 (издание 2013 г.)
- ФР.1.31.2005.01714. ЦВ 3.18.05–2005 Качество воды. Методика выполнения измерений элементного состава питьевых, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме. – С.–Петербург.2005
- Папина Т.С. Отбор проб, как важная составляющая экоаналитического контроля речных экосистем// Экологическая химия. 2004, №4, с. 229-235.
- ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб. – Москва. Стандартинформ, 2013
- ГОСТ 31862-2012 Вода питьевая. Отбор проб. – Москва. Стандартинформ, 2013
- ГОСТ Р 51232-98 (издание 2010 г.) Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. – Москва. Госстандарт России, 2010
- Карандашев В. К., Лейкин А. Ю., Хвостиков В. А., Куцева Н. К., Пирогова С. В. Анализ вод методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой/ Заводская лаборатория. Диагностика материалов, №5. 2015. Том 81
- Eyrikh S.S., Schwikowski M., Gaggeler H.W., Tobler L., Papina T.S. First mercury determination in snow and firn from high-mountain glaciers in the Siberian Altai by CV-ICP-MS - J. Phys. IV France (Journal De Physique IV), 2003 v. 107, p. 431-434

Т. В. Носкова

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СТОКА НА КАЧЕСТВО ВОДЫ РЕКИ БАРНАУЛКА

T. V. Noskova

ASSESSMENT OF RUNOFF CONTRIBUTION TO WATER QUALITY OF BARNAULKA RIVER

Институт Водных и экологических проблем СО РАН,
656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1. E-mail:ntv@iwer.ru

Аннотация. В работе представлено флуориметрическое исследование содержания нефтепродуктов, летучих фенолов и формальдегида в атмосферных осадках, ливневых и природных водах. Проведенная оценка влияния поверхностного стока показало его негативное воздействие на качество вод реки Барнаулка.

Abstract. The paper presents the fluorimetric study of content of oils, volatile phenols and formaldehyde in precipitation, runoff and natural water. The annual runoff assessment shows its negative impact on the water quality of Barnaulka river.

Атмосферные осадки, являясь источником питания природных вод, играют важную роль в формировании их химического состава [1]. В крупных населенных пунктах влага, содержащаяся в воздухе, поглощает все выбросы, поэтому «городские» осадки несут в себе много загрязнений как естественного, так и техногенного происхождения [2]. Не смотря на то, что исследования, химического состава осадков ведется уже более ста лет, до сих пор процесс миграции органического вещества с атмосферными выпадениями является малоизученным вопросом [3]. Тем не менее, такие органические соединения как формальдегид, фенол и бенз(а)пирен, входящий в состав нефтяных углеводородов, остаются приоритетными загрязнителями воздуха российских городов [4]. К тому же, наблюдения последних лет показали, что поверхностный сток с населенных и промышленных территорий, формируемый за счет талых, дождевых и поливочно-мочных вод, является серьезным источником загрязнений водных объектов [5,6]. Поэтому целью работы стала оценка влияния городских атмосферных сточных вод на формирование загрязнения природных вод р. Барнаулка нефтепродуктами, летучими фенолами и формальдегидом.

Пробы атмосферных осадков, поверхностные воды р. Барнаулка, а также выпадающие в нее ливневые сточные воды были отобраны в период обильных дождей в период 2014-2015 гг. Дождевые пробы отбирали на открытой площадке крыши Института водных и экологических проблем и дополнительно на окраине города в стороне от преимущественного направления ветров. Анализ органических компонентов был проведен флуориметрическим методом на анализаторе жидкости Флюорат-02-3М по соответствующим методикам определения.

Расхождение в результатах исследования содержания нефтепродуктов, летучих фенолов и формальдегида, в одновременно отобранных пробах атмосферных осадков, в разных точках г. Барнаула, находится на уровне предела ошибки определения флуориметрического метода. Это свидетельствует о сравнительно однородном распределении органических загрязнителей в атмосфере города. Концентрации летучих фенолов и нефтепродуктов в пробах ливневых вод выше, чем в пробах атмосферных осадков, что позволяет судить о существенном вкладе городской территории в загрязнение атмосферных стоков. Содержание формальдегида в пробах ливневых вод напротив значительно ниже, чем в пробах атмосферных осадков. Это может быть связано с тем, что ливневые воды имеет более щелочную реакцию в отличие от атмосферных осадков. А при увеличении значения рН скорость деструкции формальдегида увеличивается [7]. Так как для атмосферных и ливневых вод не существует нормативов качества по нефтепродуктам,

летучим фенолом и формальдегиду, поэтому для сравнения были использованы величины предельно допустимых концентраций (ПДКв.р. и ПДКк-б) для природных вод. Величины загрязняющих веществ в атмосферных осадках составили: 0,5-5 ПДКв.р. по нефтепродуктам; 1,5-15 ПДКк-б по летучим фенолам; 0,5-9 ПДКв.р. по формальдегиду. В то же время ливневые сточные воды имеют значения, превышающие предельно допустимые концентрации в 40 раз по нефтепродуктам, в 130 раз по летучим фенолам. По результатам исследования проб поверхностных вод р. Барнаулка и впадающих в нее ливневых стоков, можно сделать вывод что, не смотря на то, что ливневая канализация, содержит высокие концентрации органических загрязнителей, она не имеет существенного влияния на качество природной воды р. Барнаулка. Так как река, по данным исследований, в районе г. Барнаула уже имеет высокую нагрузку по содержанию органических веществ, в частности нефтепродуктов и летучих фенолов. В нее попадают стоки промышленных, сельскохозяйственных предприятий и частного сектора [8]. К тому же ливневая канализация присутствует в г. Барнауле лишь на 19%, поэтому загрязняющие вещества с тальными и ливневыми водами плоскостным стоком поступают с территории города непосредственно в р. Барнаулка. В пойме реки также располагаются городские снегоотвалы, куда в зимний период свозится сильно загрязненный снег с улиц города Барнаула. Во время снеготаяния загрязняющие вещества со снегоотвалов попадают прямо в реку [9].

Ежегодно в р. Барнаулка, в результате плоскостного смыва с территории города, попадает в среднем около 0,2 т. нефтепродуктов, 1,2 т. летучих фенолов, 0,04 т формальдегида. Это наносит непоправимый ущерб водной флоре и фауне реки. Поэтому для решения соответствующей проблемы необходимо строительство новой и реконструкция старой сети городской ливневой канализации, с предварительной очисткой перед сбросом в природные водотоки. Это не только будет способствовать решению важной экологической задачи, но и послужит улучшению благоустройства города Барнаула.

Литература

1. Першина Н. А. Фоновая составляющая атмосферных осадков / Н. А. Першина, М. Т. Павлова // Тр ГГО им. Войкова, 2013, № 569, С. 224-232.
2. Свистов П.Ф. Атмосферные осадки над городами и регионами России / П. Ф. Свистов, А. И. Полищук // Природа– 2014. – № 3. – С 28-36.
3. Горбачева Т. Т. Физико-химическое моделирование состава органического вещества атмосферных выпадений на островной части Белого моря / Т. Т. Горбачева, С. И. Мазухина // Метеорология и гидрология.– 2014. – № 2. – С.69-77.
4. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2013 году» [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/6c7/gosdokladeco.pdf>
5. Кичев Д. С. Проблемы нормирования качества поверхностных вод / Д. С. Кичев, Т. Д. Кичева // Интернет-вестник ВолгГАСУ. –2009. –№1. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.vestnik.vgasu.ru/attachments/04-1_8-2009.pdf
6. Волчек А. А. Ливневый сток как источник загрязнения поверхностных вод / А. А. Волчек, И. В. Бульская // Вестник БГТУ. –2012. –№ 2. –С.41-43.
7. Прокопенко С. Л. Фотокаталитическая деструкция формальдегида в водном растворе / С.Л. Прокопенко, В.В. Осипов, В.Н. Мищенко // Поверхность. –2010. –№ 2. –С.172-177.
8. Река Барнаулка: экология, флора и фауна бассейна / Под ред. М. М. Силантьевой.- Барнаул, 2000.-224 с.
9. Носкова Т. В. Оценка влияния городских снегоотвалов на загрязнение малых рек и прилегающих территорий / Т. В. Носкова, С.С. Эйрих, Е.А. Овчаренко, Т.Н. Усков, Т.С. Папина // Известия АО РГО. –2015. –№ 2. –С.10-15.

Л.Б. Исаченкова, Е.В. Терская
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАНДШАФТНО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
НА ПОЛЕВОЙ ПРАКТИКЕ ПО ПОЧВОВЕДЕНИЮ

L.B. Isachenkova, E.V. Terskaya
THE APPLICATION OF LANDSCAPE AND GEOCHEMICAL
APPROACHES TO FIELD TRAINING IN SOIL SCIENCE

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Географический факультет. E-mail: isalida@mail.ru

Аннотация. В подготовке специалистов-географов важное место занимают полевые практики, среди которых есть и почвенная. В пределах УНП Сатино все полевые практики приурочены к шести ландшафтно-геохимическим профилям, равномерно распределенным по территории и проходящим через основные элементы рельефа. Во время прохождения почвенной практики студенты подробно изучают факторы почвообразования, морфологические свойства почв, отбирают образцы, в дальнейшем исследуемые в химической лаборатории. Итогом работы студентов является комплексный ландшафтно-геохимический профиль, иллюстрирующий закономерности размещения геохимических ландшафтов и их компонентов.

Abstract. Various field practices including the one in soil science play an important role in training geographers. All thematic practices are confined to six key landscape-geochemical profiles, crossing the main relief features and evenly distributed within the Satino field station. During the soil science practice, the students study the factors of soil formation and soil morphological properties. They sample soils and investigate the collected samples in the chemical laboratory. The outcome of the students' fieldwork is a complex landscape-geochemical profile illustrating the patterns in distribution of geochemical landscapes and their components.

В подготовке специалистов-географов к самостоятельным исследованиям природной среды важное место занимают полевые практики. Методологическая цель практики – изучение отдельных компонентов природной среды в полевых условиях, получение конкретных знаний о взаимосвязи между этими компонентами. Накопленная база практических навыков способствует формированию у студентов географического мышления. Именно такой подход обеспечивает выпускникам географического факультета высокое качество их подготовки и результативность дальнейшей практической деятельности при разработке мероприятий по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов. Первая полевая общегеографическая учебная практика для студентов всех специальностей географического факультета МГУ вот уже более 45 лет проводится на территории учебной базы «Сатино», расположенной в Боровской районе Калужской области. Здесь, в бассейне средней Протвы, студенты впервые знакомятся с объектами и методами полевых исследований, учатся работать с различными приборами и специальными материалами. На территории площадью около 20 км², в радиусе 4–5 км от основной базы, ежегодно в течение июня и июля проводятся практики: по топографии, геолого-геоморфологическая, почвенная, геоботаническая, гидрологическая, метеорологическая и ландшафтная. Продолжительность большинства практик – 6 дней. Между отдельными видами практик существует логическая и информационная преемственность в изложении материала в разных группах одного и того же потока.

Большую роль в совершенствовании учебной работы на всех видах практик сыграло наличие крупномасштабной (1: 10 000; 1: 5 000) топографической основы, специальных карт учебного полигона: мощности четвертичных отложений, геоморфологической, почвенной, карты растительности, черно-белых и спектрально-аэроснимков крупных масштабов, а также космоснимков.

В июне студенты географического факультета проходят топографическую, геоморфологическую и геоботаническую практики, что позволяет к началу практики по почвоведению (июль) иметь основные представления о факторах почвообразования УНП

Сатино. В пределах учебной базы все полевые практики приурочены к шести профилям, которые равномерно распределены по территории и проходят через основные элементы рельефа: водораздельные поверхности, пологие и крутые склоны, долинные комплексы рек Протвы и Исмы, в пределах которых и формируются основные геохимические ландшафты.

Учебная практика по почвоведению знакомит студентов с методическими приемами полевого изучения почв. За время практики студенты должны научиться выбору местоположения почвенных разрезов и полевому морфологическому описанию почв, познакомиться с методикой крупномасштабного почвенного профилирования с использованием топографических карт и аэроснимков, приобрести навыки документирования результатов полевых наблюдений и их камеральной, в том числе компьютерной, обработки. Особое место в программе практики занимает аналитический блок, т.е. изучение химических и физико-химических свойств почв как непосредственно в поле, так и в химической лаборатории. Главная цель учебной практики по почвоведению – создание у студентов представлений о почвах как о реальных природных телах, о разнообразии почв, в связи с условиями почвообразования и о роли почв в экосистемах. Полученная информация о почвах должна послужить основой для некоторых базовых понятий геохимии ландшафтов.

В структуре практики четко выделяется три этапа: подготовительный, полевой и камеральный (обработка полученных результатов). Полевая практика по почвоведению начинается со вступительной беседы преподавателя, в которой подробно разбираются факторы почвообразования, особенности почвенного покрова Сатинского учебного полигона, условия формирования основных элементарных геохимических ландшафтов.

Основная часть времени (4 дня) отводится на полевые исследования. В первые два дня практики под руководством преподавателя проводятся обзорные рекогносцировочные маршруты, когда студенты знакомятся с основными особенностями формирования почв в зависимости от условий почвообразования, их принадлежности к определенным элементарным геохимическим ландшафтам. Во время маршрутов изучаются как автоморфные, так и гидроморфные почвы: дерново-подзолистые, дерново-карбонатные, дерново-глеевые, аллювиальные, болотные и др. Рекогносцировка дает возможность выявить характерные особенности элементарных ландшафтов профилируемого участка непосредственно на местности и уточнить схему размещения почвенных разрезов. При этом используются аэрофотоснимки и топографическая карта масштаба 1: 5000.

Вторая часть полевого этапа – самостоятельная работа студентов на профиле. Студенты к началу почвенной практики уже хорошо знакомы с геологическими, геоморфологическими и геоботаническими особенностями территории по которой проходит линия профиля.

В процессе изучения ландшафтно-геохимического профиля бригада должна самостоятельно заложить почвенные разрезы с учетом факторов почвообразования (рельефа, геологического строения и растительности), дать морфологическое описание почв и факторов почвообразования, отобрать пробы из основных горизонтов почв. Итогом полевого этапа является составление комплексного ландшафтно-геохимического профиля, на котором должны быть показаны геологическое строение, почвообразующие породы, почвы, растительность, геохимические ландшафты.

Для получения более полного представления о генетических особенностях почв студенты в учебной лаборатории анализируют отобранные в поле образцы, определяя pH (водный, солевой), а также содержание подвижных форм железа как одного из типоморфных элементов лесных ландшафтов.

Полученные студентами данные во время полевых и камеральных работ (химическая лаборатория) заносятся в Базу данных, которая включена в состав комплексной ГИС «Сатино». В базу данных вводятся характеристики основных факторов почвообразования, подробное морфологическое описание всех генетических горизонтов, а также данные по

Секция 6. Методы определения химических элементов и их соединений в природных и техногенных объектах

pH, подвижному железу и влажности почв. Студенты также заносят координаты точек, уточняют их положение на фрагменте топографической карты. После того, как все данные по почвам, исследованным на профиле, занесены в Базу данных, каждая бригада получает сводные таблицы с результатами химических анализов, распределением показателей по каждому профилю почв и подсчетом основных геохимических коэффициентов: R – коэффициент радиальной дифференциации железа, L – коэффициент латеральной дифференциации железа. Полученные данные используются студентами при написании глав отчета.

Написание отчета – заключительный этап полевой практики по почвоведению. Отчет состоит из нескольких глав. Одна из них посвящена характеристике почв сопряженного ряда элементарных ландшафтов. В другой рассматриваются факторы, определяющие условия и интенсивность радиальной и латеральной миграции подвижного железа в почвах выделенных элементарных ландшафтов. Третья посвящена определению устойчивости почв УНП Сатино к возможным кислотным нагрузкам. Кроме этого в отчет обязательно входят карта фактического материала, а также составленный и оформленный комплексный ландшафтно-геохимический профиль, иллюстрирующий закономерности размещения геохимических ландшафтов и их компонентов: почв, рельефа, почвообразующих и подстилающих пород, растительности. На комплексном профиле дается и ландшафтно-геохимическая информация. Используя буквенные индексы, показываются элементарные геохимические ландшафты, входящие в состав ландшафтно-геохимических катен. Графически в виде диаграмм приводятся данные о величине pH верхнего горизонта почв. Кроме этого в виде диаграммы приводится величина коэффициента латеральной дифференциации для подвижного железа (L), вычисленная как для всего почвенного профиля, так и для гумусового горизонта почв выделенных элементарных ландшафтов. Диаграммы размещаются ниже ландшафтно-геохимического профиля с учетом положения элементарных ландшафтов.

В заключение следует отметить, что преемственность в проведении учебных практик и комплексное профилирование позволяют студентам 1 курса более глубоко изучить почвы и геохимические ландшафты, а также приобрести навыки полевых работ.

СЕКЦИЯ 7. БИОГЕОХИМИЯ ПОЧВ. ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЕКУЛЬТИВАЦИИ И ФИТОРЕМЕДИАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ АНТРОПОГЕННЫХ ЛАНДШАФТОВ

УДК 550.47:550.424:546.719

В.Н. Данилова, Е.С. Торопченова, В.В. Ермаков, А.А. Жалилова
БИОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ РЕНИЯ В РУДНЫХ ЛАНДШАФТАХ

V.N. Danilova, E.S. Toropchenova, V.V. Ermakov, A.A. Jalilova
BIOGENIC MIGRATION OF RHENIUM IN ORE LANDSCAPES

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
E-mail: val1910@mail.ru

Аннотация. Проведено определение рения в водах, почве и растениях W-Mo, Mo-Cu рудопроявлений Северного Кавказа и Восточного Забайкалья. Было обнаружено избирательное накопление рения растениями, особенно при его повышенном содержании в почво-грунтах и при высокой влажности почв.

Abstract. The determination of rhenium in the waters, soils and plants of W-Mo, Mo-Cu ore occurrences of the North Caucasus and Eastern Trans-Baikal was carried out. The selective accumulation of rhenium by plants, especially in terms of its high content in soils and moisture was discovered.

Введение

Рений является одним из наиболее редких и рассеянных элементов в земной коре. Его **Кларк** составляет $7 \cdot 10^{-8} \%$ - 7 мкг/кг [1]. Собственных минералов он не образует и присутствует в количествах выше кларковых в медно-молибденовых сульфидных рудах, урановом сырье и битумных породах. Являясь одним из немногих элементов стратегического значения, его производство в мире отстает от потребностей промышленности. Учитывая уникальные физико-химические свойства рения, определяющие его высокую потребность в современной технике, отсутствие собственных месторождений и низкое содержание в земной коре, поиск и освоение источников его сырья является важной и своевременной задачей.

Методы

При элементном анализе почв, растений и проб воды использовали масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (модель 7500 CE фирмы "Aglient Technoligis", США). Измерения осуществляли в сканирующем режиме и количественно, используя стандартные растворы рения. Образцы почв минерализовали смесью хлорной, азотной и фтористоводородной кислот, а растения – азотной и хлорной кислотами.

Результаты исследований отражены в таблицах 1-3.

Следует отметить, что рений является активным мигрантом, несмотря на его низкие концентрации в земной коре. Высокая растворимость кислородсодержащих соединений рения способствует его миграции с почвенными растворами и природными водами. Коэффициент водной миграции Re достигает 0,1-0,2 единиц для природных вод с концентрацией элемента 4-8 нг/л. Это на порядок выше коэффициента водной миграции селена (0,01-0,02).

Так в Тырнаузе концентрации рения в р. Баксан и ее притоках варьировали от 0,13 до 0,54 мкг/л (табл. 1). Последняя цифра характерна для воды ручья, имеющего контакт с трубой бывшего отстойника. В Бугдае (табл. 2) вода из артезианской скважины в 1 км от карьера содержит рения 0,29 мкг/л. А в Аленур (в 1,5-2 км от Жирикена) концентрация рения составляет 0,5 мкг/л, а в протоке, имеющей контакт с отстойником, уровень содержания рения достигает 63 мкг/л. Что касается фоновых концентраций рения в природных водах, то они приближаются к 2-10 нг/л, то согласуется с существующими данными [4].

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

Концентрации рения в почвах заметно варьируют от 31 нг/кг до 1,04 мкг/кг. Тем не менее, фоновое содержание микроэлемента в почвах опробованных рудных ландшафтов не превышает 100 нг/кг, что характерно для нерудных зон [5].

Первые данные по содержанию рения в листьях древесных растений принадлежат группе ученых из Казахстана [3]. Установленное ранее необычно высокое аккумулятивное содержание рения растениями в лабораторных условиях [1,2] недостаточно четко согласуется с накоплением микроэлемента растениями в природных условиях. Кажущееся высокое содержание рения в растениях связано с соотношением его концентрации относительно кларкового содержания в земной коре (0, 1 мкг/кг). Как показывают данные, при низком (фоновом) содержании рения в почвах микроэлемент слабо усваивается растительными организмами и только в аномальных условиях (рудные ландшафты) рений способен накапливаться в растениях до очень высоких уровней. Однако, это дифференцированный процесс и пока неясно существование «рениевой» флоры. В ряде случаев микроэлемент интенсивно концентрируется люцерной, различными видами горошка и хвоей лиственницы.

Таблица 1

Рений в образцах воды, растениях и почвах Тырнаузского W-Mo рудного поля

Место отбора материала	Проба	Наименование	Re, мкг/кг(л)	Кб
Тырнауз, р. Баксан	1т/11-1	Вода	0,13	-
Тырнауз, ручей около сливной трубы	2т/11-1	Вода	0,54	-
Тырнауз, ручей 1(дачи, фон)	3т/11-1	Вода	0,20	-
Тырнауз, ручей 2	4т/11-3	Вода	0,25	-
Тырнауз, ручей 3	5т/11-3	Вода	0,19	-
Тырнауз, дачи (фон)	3т/11-2	Укос	0,046	1,48
Тырнауз, то же	3т/11-3	Люцерна – <i>Medicago lupulina</i>	0,037	1,19
Тырнауз, то же	3т/11-4	Донник желтый– <i>Melilotus officinalis</i>	0,025	0,81
Тырнауз, то же	3т/11-6	Экскременты КРС	0,030	-
Тырнауз, то же	3т/11-7	Вязель разноцветный – <i>Coronilla varia</i>	0,028	0,90
Тырнауз, то же	3т/11-8	Крестоцветное - Клоповник <i>Lepidium ruderale</i>	0,034	1,10
Почва	3т/11-5	Почва слабо-дерновая горная коричневая, A ₀₋₁₀	0,031	1,00
Тырнауз, ручей 2	4т/11-2	Укос	0,023	-
Конус выноса р. Б. Мукулан (левый берег), горный степной участок	1т/09-2	Девясил британский (<i>Inula britannica</i>)	0,27	1,50
Та же	1т/09-3	Чемерица Лобеля (<i>Veratrum lobelianum</i>)	0,25	1,39
Там же	1т/09-4	Люцерна хмелевая (<i>Medicago lupulina</i>)	0,52	2,89
Там же	1т/09-5	Мать-и-мачеха (<i>Tussilago farfara</i>)	0,34	1,89
Там же	1т/09-1	Почва горно-коричневая, A ₀₋₁₀	0,18	-

Необычайно высокое содержание рения зарегистрировано в астрагале приподнимающемся (*Astragalus adsurgens* Pall.). Но это пока единственный случай, требующий дополнительных исследований.

Для биомассы почвенных микроорганизмов (Тырнауз) Кб по рению составил 5,32, при этом концентрации рения в почвенной среде (10% почвы, 0,4 % агара и 89,6 % дистиллированной воды) и биомассе почвенных микроорганизмов составляли 12,4 нг/г (почва) и 66,0 нг/г (сырая биомасса).

С точки зрения разработки технологий очистки почв от избытка металлов и их извлечения из отвалов и руд, перспективно применение биомассы почвенных микроорганизмов в отношении молибдена, рения и ртути. Аккумуляция рения растениями в естественных условиях рудных отвалов представляет практический интерес и в этом отношении необходимы дополнительные исследования по биогеохимическому опробованию рудных ландшафтов России.

Таблица 2

Рений в образцах воды, растениях и почвах Бугдаинского W-Мо рудопроявления

Место отбора материала	Проба	Наименование	Re, мкг/кг (л)	К б
Бугдая, скважина	24ч/10-1	Вода	0,29	-
Там же	24ч/10-3	Почва дерново-луговая A ₀₋₁₅	0,87	-
Бугдая, участок у артезианской скважины	24ч/10-2	Лиственница, хвоя – <i>L. gmelinii</i> (Rupr.) Rupr.	0,81	0,93
Бугдая, участок у артезианской скважины	24ч/10-6	Горошек однопарный - <i>Vicia uniuga</i> A.Br.	13,38	15,38
Бугдая, участок у артезианской скважины	24ч/10-5	Горошек красивый - <i>Vicia amoena</i> Fisch.	25,38	29,17
Бугдая, верхняя часть карьера, отвалы пород	21ч/10-3	Лиственница, хвоя – <i>L. gmelinii</i> (Rupr.) Rupr.	27,78	31,35
Бугдая, верхняя часть карьера, отвалы пород	21ч/10-6	Горошек красивый <i>Vicia amoena</i> Fisch.	15,80	18,16
Там же у основания карьера	22ч/10-	Грунт 0-3	1,04	-
Там же	22ч/10-7	Горошек красивый (карьер, Бугдая) <i>V. amoena</i> Fisch	0,21	0,20
Там же	22ч/10-3	Чеснок дикий – <i>Allium ramosum</i>	2,76	2,65
Там же	22ч/10-5	Береза, листья – <i>Betula alba</i>	2,79	2,68
Там же	22ч/10-6	Горошек мышиный – <i>Vicia crassa</i> L.	10,98	10,55
Там же	22ч/10-4	Лиственница, хвоя – <i>L. gmelinii</i> (Rupr.) Rupr.	6,18	5,94
Бугдая, влажный луг (фон)	1ч/05-2	Укос трав	0,09	-

Поддержано грантом РФФИ № 15-05-00279.

Литература

1. Борисова Л.В., Ермаков В.В., Рябухин В.А., Быков И.В., Божков О.Д. Биоконцентраторы ультрамикроэлемента рения в связи с вопросами его извлечения // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. 2008. №1(5). С.33–38.
2. Борисова Л. В., Ермаков В.В., Данилова В.Н., Тютиков С.Ф., Хушвахтова С.Д. Биогеохимия и аналитическая химия рения // Биогеохимия и биохимия микроэлементов в условиях техногенеза биосферы: Материалы VIII международной Биогеохимической Школы, посвященной 150-летию со дня рождения В.И. Вернадского. Гродненский государственный университет, 11-14 сентября 2013 г./Отв. Ред. В.В. Ермаков. – М: ГЕОХИ РАН, 2013. – С. 487-489.
3. Калинин С.К., Файн Э.Е., Ким Е.Х. О накоплении рения в растительных объектах.// Изв. АН КазССР. Серия геологическая. 1989. №1. С.49–53.
4. Colodner D.C., Boyle E.A., and Edmond J.M.. Determination of Rhenium and Platinum in Natural Waters and Sediments, and Iridium in Sediments by Flow Injection Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // Anal.Chem. 1993. V.65. №10. P.1419–1425.
6. Tagami K, Uchida S. Determination of bioavailable rhenium fraction in agricultural soils// J Environ Radioact., 2008. Vol. 99. No. 6. P. 973-980.

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации
загрязненных почв антропогенных ландшафтов

Таблица 3

Рений в образцах воды, растениях и почвах Жирекенского Мо-Су рудопоявления

Место отбора	Точка	Объект	Re, мкг/кг (л)	Кб
Р. Аленур около Жирекена	16ч/10-1	Вода	0,50	-
Жирекен, протока, рядом с отстойником	15ч/10-1	Вода	63,0	
Между Чернышевском и Жирекеном, горно-степной луг	11ч/10-2	Укос	0,18	-
Там же	11ч/10-3	Горошек красивый - <i>Vicia amoena</i>	0,12	-
Жирекен, южная кромка карьера	12ч/10-1	Почва (техногенно-преобразованный грунт)	2,20	-
Там же, южная кромка карьера	12ч/10-6	Астрагал приподнимающийся - <i>Astragalus adsurgens</i> Pall.	1409,9	640,9
Жирекен, там же	12ч/10-2	Козья ива - <i>Salix caprea</i>	0,96	0,44
Жирекен, там же	12ч/10-3	Кипрей узколистный - <i>Epilóbium angustifolium</i>	2,52	1,15
Жирекен, там же	12ч/10-4	Полынь чернобыльник- <i>Artemisia vulgaris</i>)	0,66	0,30
Жирекен, там же	12ч/10-5	Полынь веничная- <i>Artemisia scoparia</i> WALDST. and KIT	4,02	1,83
Жирекен, на северном берегу отстойника	14ч/10-3	Рогоз - <i>Typha laxmanii</i> Lerechin.	8,28	-
Рудник Жирекен, восточная часть карьера, около сопки	13ч/10-19	Пластинчатый гриб	2,4	-
Рудник Жирекен, в 50 м к северу от отстойника	15ч/10-5	Горошек красивый - <i>Vicia amoena</i> Fisch.	6,48	-
Рудник Жирекен, в 50 м к северу от отстойника	15ч/10-6	Горошек мышинный- <i>V. crassa</i> L.	1,26	-
Жирекен, в 1 км выше хвоста	15ч/10а-2	Почва	0,071	-
Там же	15ч/10а-2	Лиственница, хвоя - <i>Larix sibirica</i>	0,037	0,52
Жирекен, протока 2	15ч/10а-3в	Нитчатые водоросли- Зелёная водоросль Ульва (<i>Ulva actuca</i>)	0,096	-
Жирекен, протока 2	15ч/10а-5	Харовые водоросли -Хара ломкая (<i>Chara fragilis</i>)	0,102	-
Жирекен, там же	15ч/10а-3	Берёза, листья- <i>Betula alba</i>	0,019	0,27
Жирекен, там же	15ч/10а-4	Рогоз широколистный (<i>Typha latifolia</i>)	0,024	0,34
Жирекен, там же	15ч/10а-6	Астрагал - <i>Astragalus Dahuricus</i> (Pall) DC.	0,015	0,21
Жирекен, там же	15ч/10а-6с	То же старый астрагал	0,025	0,35
Жирекен	15ч/10а-5	Подмаренник настоящий - <i>Galium verum</i>	0,034	0,48
Жирекен	15ч/10а-7	Вострец ложнопырейный - <i>Leymus chinensis</i>	0,017	0,30

Г.В. Мотузова, Е.А. Карпова, Н.Ю. Барсова
РОЛЬ ПОЧВ В ФОРМИРОВАНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ
УСТОЙЧИВОСТИ БИОСФЕРЫ К ЗАГРЯЗНЕНИЮ ТЯЖЕЛЫМИ
МЕТАЛЛАМИ

G.V. Motuzova, E.A. Karpova, N.Yu. Barsova
THE ROLE OF SOILS IN THE FORMATION OF ECOLOGICAL
RESISTANCE OF THE BIOSPHERE TO HEAVY METAL
CONTAMINATION

Moscow State University, Faculty of Soil Science

E-mail: motuzova@mail.ru

Аннотация. Устойчивость биосферы к различным видам химического воздействия обусловлена экологической устойчивостью к этим воздействиям почвы- важнейшего компонента биосферы, функции которого уникальны. Экологическая устойчивость почв к загрязнению тяжелыми металлами обусловлена системной организацией почвенных соединений тяжелых металлов. Формируются эти системы под влиянием иерархически организованных потоков химических веществ. Для каждого из иерархических уровней характерны специфические механизмы, определяющие сбалансированность потоков перераспределения химических элементов (количество, скорость, расстояние), связывающих как компоненты каждой из подсистем, так и уровни системы между собой. Рассматриваются механизмы функционирования системы соединений химических элементов (в том числе тяжелых металлов) на вещественно-фазовом, почвенно-профильном, ландшафтно-геохимическом, биосферном уровнях.

Abstract. The resistance of soils to contaminants (including heavy metals) is a key property of the biosphere that is realized due to system organization of chemical elements in soils. These systems are formed under the influence of hierarchically organized flows of chemicals in biosphere. For each hierarchical level there are the specific mechanisms that determine the balance of flows redistribution of chemical substances (quantity, speed, distance) connecting the components of each sub-system and the system levels themselves. The mechanisms of functioning the soil system of chemical elements at the material-substantial phase, soil profile, landscape-geochemical and biosphere level are discussed.

Устойчивое развитие общества обеспечивается единством трех сфер: экономической, социальной и экологической. Развитие науки свидетельствует о ведущей роли экологической устойчивости в формировании современного и будущего состояния общества. Подходы к изучению механизмов устойчивости экосистемы опираются на основные положения геохимии ландшафта и почвоведения, представленные в трудах В.И.Вернадского, Б.Б.Полынова; А.И.Перельмана, В.А.Ковды, М.А.Глазговской. Концепция экологической устойчивости ландшафта имеет биотическую направленность и понимается как внутренняя способность ландшафта обеспечивать сохранение жизни на планете. Экологическая устойчивость к внешним воздействиям ландшафта в целом обусловлена преимущественно экологической устойчивостью к этим воздействиям почвы, вследствие того, что механизмы устойчивости обеспечивают выполнения почвой уникальных функций в биосфере.

Под экологической устойчивостью почв к химическому загрязнению понимается способность почв выполнять в биосфере защитные функции (в отношении живых организмов) при воздействии загрязняющих веществ. Выполнение этих функций почвой обеспечивается в значительной мере ее участием в формировании геохимических барьеров разных уровней организации. Целесообразно подойти к анализу механизмов экологической устойчивости почв по отношению к химическому загрязнению с позиций системной организации процессов, формирующих вещественный состав почв. Говоря о загрязнении биосферы, следует отметить опасность тяжелых металлов (микроэлементов), оптимальное содержание которых в окружающей среде необходимо для живых организмов. Основой экологической устойчивости почв по отношению к загрязняющим веществам является способность почвенных компонентов поглощать и прочно удерживать поллютанты (в

данном случае, тяжелые металлы), ограничивая их миграцию в ландшафте и ослабляя негативное влияние на живые организмы.

Экологическая устойчивость почв к загрязнению тяжелыми металлами обусловлена системной организацией их соединений. Формируются эти системы под влиянием иерархически связанных процессов, протекающих на разных уровнях организации почвы и биосферы в целом. Эти системы соединений химических элементов свойственны почвам как особым природным образованиям; ее компоненты находятся в постоянной взаимосвязи, определяющей содержание и соотношение металлов в почвах.

Для каждого из иерархических уровней характерны специфические процессы, определяющие механизмы формирования и сбалансированность потоков перераспределения химических элементов (количество, скорость, расстояние), связывающих между собой как компоненты каждой из подсистем, так и уровни системы. Выделены следующие уровни организации системы соединений химических элементов почвы: вещественно-фазовый, почвенно-профильный, ландшафтно-геохимический, биосферный. Структура каждого из уровней определяется взаимосвязью составляющих их компонентов. Устойчивость всей системы в целом обеспечивается функционированием каждой из подсистем. Концепция о геохимических барьерах как о зонах ограничения миграции химических элементов эффективна при анализе механизмов устойчивости почв. Существенное влияние на эффективность барьера, действующего на вещественно-фазовом уровне организации системы соединений химических элементов, оказывают подвижные соединения твердых фаз химических элементов. Они формируются при активном участии биоты и находятся в равновесии, как с мобильными соединениями этих элементов в почвенном растворе, в почвенном воздухе, так и с прочно связанными соединениями этих элементов, где последние закрепляются и не способны к миграции. С их участием формируется состав соединений тяжелых металлов в почвах, подверженных воздействию металлов, как в лабораторных, так и в полевых условиях. Количественной мерой этих процессов служат показатели сорбционной способности в отношении исследуемого химического элемента материала, представляющего почвенный горизонт или его характерную относительно однородную часть (педон, морфон). Эти показатели определяют экспериментально преимущественно в лабораторных условиях. Химические, физические, минералогические свойства отдельных почвенных горизонтов, соотношение проходящих через почву потоков металлов при их водной и биогенной миграции, а также собственные свойства металлов обеспечивают поглощение этих металлов и удержание их в составе различных почвенных компонентов. Так формируются в почвенном профиле барьеры, ограничивающие миграцию металлов и их влияние на сопредельные среды. Количественной мерой эффективности таких барьеров могут служить коэффициенты профильной дифференциации металлов. Важную роль в удерживании тяжелых металлов играют органические вещества, несиликатные соединения железа и марганца, глинистые минералы. Вследствие совокупного действия иерархически связанных процессов перемещения и аккумуляции химических веществ природного и техногенного происхождения почвенный покров проявляет себя в биосфере как мощный геохимический барьер в отношении тяжелых металлов, который обеспечивает защиту живых организмов.

Л.Н. Белан¹, З.К. Амирова², Л.Р. Шамсутдинова¹
СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ В ГОРОДСКИХ
ПОЧВАХ

L.N. Belan, Z.K. Amirova, L.R. Shamsutdinova
PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS IN URBAN SOILS

¹ГУП Научно-исследовательский институт безопасности жизнедеятельности, 450005, г. Уфа, ул. 8 марта, д.12/1, тел. 3472283910, E-mail: niibgdrb@yandex.ru

²ГБУ Башкирский республиканский научно-исследовательский экологический центр, 450075, г. Уфа, проспект Октября, 147, тел/факс 3472843503, E-mail: amirova@rb-brec.ru

Аннотация. Приведены результаты исследования загрязнения стойкими органическими соединениями почвы городских селитебных и рекреационных территорий, проведенного на территории Башкирии в городах Уфа, Стерлитамак, Салават, Ишимбай и Бирск. Проведено сравнение с почвой СОЗ-фона (Башкирский заповедник) и с почвой сельскохозяйственного назначения региона. Ситуация в регионе сопоставлена с данными, известными из литературных источников по загрязнению почвы городов. Влияние промышленных предприятий оценено по уровню концентрации компонентами СОЗ почвы прилегающих территорий.

Abstract. The results of studying the contamination by persistent organic compounds in soils of urban residential and recreational areas of cities Ufa, Sterlitamak, Salavat, Ishimbai, Birsks are given. The POPs-background soils (Bashkir reserves) are compared to regional agricultural soils. The situation of soil contamination in the region is compared with that known from the literature. The impact of industrial enterprises is estimated in terms of POPs concentration in soils of the adjacent areas.

В соответствии с резолюцией, принятой на 68-й сессии Генеральной Ассамблеи, Организация Объединенных Наций провозгласила 2015 год Международным годом почв (МГП). Одной из главных задач МГП состоит в «пропаганде скорейшего наращивания потенциала в области сбора информации о почвах и проведения мониторинга на всех уровнях (глобальном, региональном и национальном)» [1].

Основная роль принадлежит почвам сельскохозяйственных регионов мира, уровень деградации и загрязнения которых напрямую связан с производством продуктов питания. Городские почвы не имеют сельскохозяйственного значения, однако их состояние влияет на состояние городской растительности и, напрямую, ингаляционным путем, на здоровье человека. Загрязнение земель часто фиксируется вблизи химических заводов, мусоросжигающих предприятий [2].

В 90-е годы при исследовании воздействия Северного промышленного узла г. Уфы было установлено превышение ПДК в почве легких ароматических углеводородов в 1,4-5 раза, тяжелых нефтепродуктов от 2 до 36,5 ПДК, и до 143 ПДК бенз(а)пирена в пригороде. Выявлено распространение загрязнителей до 2,5 км от БОС НПЗ, дальность рассеивания типичных для предприятий углеводородов составляла более 10 км (в т.ч. а-метилстирола). В 3-х километровой зоне отмечено наличие всего спектра углеводородов в почвах коллективных садов и жилой зоне [3].

В отношении стойких органических загрязнителей (СОЗ) ситуация усугубляется длительным временем пребывания в почве, высокой токсичностью, транспортом по пищевой цепи, проникновением в грунтовые воды, отсутствием простых методов детоксикации. Это превращает загрязненные СОЗ почвы в очаги длительного воздействия на окружающую среду и человека. Выявление и оценка уровня СОЗ-загрязнения актуально как для почв сельхозназначения (запрещенные и устаревшие пестициды), остатки промышленного производства и применения (гексахлорбензол, ПХБ), непреднамеренных либо неконтролируемых выбросов (полихлорированные диоксины и дибензофураны). Перечень 24 групп СОЗ, более 500 индивидуальных соединений, приведен в приложениях к Стокгольмской конвенции о СОЗ [4].

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

Наличие хлорорганических пестицидов в почве города исследовано в 2000-2001 г.г., 104-428 ПДК которых обнаружены на Северной окраине промзоны, в парковой - от 97 до 351 ПДК. В отдаленном (Демском районе) выявлено от 6 до 11 ПДК. Наибольшее количество бенз-а-пирена обнаружено в районе БОС «ОАО «Уфхимпром» - 8,3 - 13,7 ПДК, в том числе и на глубине 3,6 м (до 12 ПДК ГХБ, ГХЦГ - до 10 ПДК, ДДТ и метаболиты - до 38 ПДК, 2,4-Д - до 20 ПДК [5].

Работы по исследованию загрязнения диоксинами почвы были проведены в ГБУ РБ БРЭЦ (1994-2014 г.г.) и ГУП НИИБЖД (2008 г.) на промплощадке и прилегающих территориях ОАО «Уфхимпром». Были выявлены новые локальные очаги загрязнения - территория ГУП НИТИГ и заброшенная свалки 60-х годов [6]. Уровень загрязнения открытых участков почвы промплощадки составляет в настоящее время от 130 до 76 000 пг/г на поверхности свалки; 150-450 пг/г на газонах, от 3500 до 19900 пг/г в почве, смешанной со стойким боем разрушенных цехов хлорорганического синтеза ОАО «Уфхимпром», а почва садов поселка Тимашево содержала до 284,3 пг/г диоксинов. Загрязнение почвы жилых и рекреационных зон г. Уфы зависит от удаленности от очага эмиссии (пылевой и воздушной) в соответствии с «розой ветров», так в зоне воздействия находятся поселок Новые Черкасы, в почве которого обнаружено до 20 пг/г ПХДД/Ф [7].

Основные результаты исследований по содержанию ПХДД/Ф в почвах агроландшафтов семи районов РБ, как следствие применения гербицида 2,4-Д, содержащего следы 2,3,7,8-ТХДД, позволили установить уровень загрязнения районов РБ как 0,06 - 0,87 пг/г для чернозема и 0,02-0,54 пг/г для горно-лесной зоны [8].

Почва городов Стерлитамак, Ишимбай, Бирск и Благовещенск была исследована в 2010 - 2012 г.г. на содержание диоксинов и ПХБ. Данные по содержанию диоксиноподобных токсичных ПХБ в почве единичны.

Фоновой точкой загрязнения СОЗ почвы РБ была определена территория Башкирского заповедника (Бурзянский район). Башкирский заповедник - особо охраняемая природная территория федерального значения, расположен в районе горных сосново-лиственничных и березовых лесов и по географическому положению отнесен к центральному горному району Южного Урала.

Образцы почвы были отобраны в санитарно-защитной зонах предприятий, парках и скверах, жилых кварталах в соответствии с общепринятыми методиками. Пробы почв отбирались из поверхностного слоя на глубине 10-15 см, в летний период времени. Были учтены Рекомендации UNEP Chemicals по проведению мониторинга СОЗ [9]. Применены стандартные методы подготовки проб к анализу. Экстракты загрязнителей группы СОЗ из проб почвы исследовались методом хромато-масс-спектрометрии высокого разрешения. Определение полихлорированных диоксинов и фуранов проводили по методике МВИ РБ Э1-01/USEPA 1613, определение 12-ти токсичных ПХБ по списку ВОЗ (1998) (IUPAC №№ 28, 31, 52, 99, 101, 128, 138, 153, 170, 180, 183, 187) проведено в соответствии с методом МВИ РБ Э1-02/USEPA 1618. Обобщенные данные результатов исследования почв территорий городов РБ представлены в таблице 1.

Анализ результатов исследования показал, что степень диоксиновой нагрузки на территорию городов Салават, Ишимбай и Бирск является незначительной для промышленных городов, за исключением города Стерлитамак. Кроме того, в почве г. Стерлитамака были отмечены повышенное относительно фона содержание ПХБ.

Мониторинг диоксинов в почвенном покрове городов Республики Башкортостан показал, что наиболее загрязненным СОЗ является г. Уфа, а именно, территории, находящиеся под слиянием выбросов печей сжигания промпредприятий северной промзоны - до 10 км. Вторым по степени диоксиновой нагрузки является г. Стерлитамак. В остальных городах республики, а так же в почвах прилегающих территорий не наблюдается значительных концентраций диоксинов и ПХБ.

Содержание ПХДД/Ф и ПХБ-ВОЗ в поверхностных слоях городской почвы

Характеристика места отбора пробы, период мониторинга	Число проб	TEQ/WHO-1998, пг/г	
		ПХДД/Ф	ПХБ
г. Уфа, 1995-2014 г.г.			
СЗЗ ОАО «Уфахимпром», НИТИГ	55	0,56-6076,2	0,58-5,28
СЗЗ ОАО «Уфанефтехим», «Уфаоргсинтез»	4	0,50-12,11	NA
Прилегающие территории	46	0,11-284,3	0,01-1,85
Трансформаторные подстанции	2	NA	0,19-1,78
Парки, скверы	6	0,05-2,24	0,16-0,28
Жилые кварталы	24	0,01-15,24	0,16-0,94
Детские сады, спортивные площадки	12	0,02-18,24	NA
г. Стерлитамак, 2004-2012 г.г.			
СЗЗ ОАО «Каустик», «СК», «Авангард»	8	1,15-23,64	1,0-208,4
Парки, скверы	2	0,4-0,48	0,12-0,95
с/х угодья, сады Рассвет", «Аэропорт", «Мирный»	4	0,08-0,52	0,14-0,43
Бирск, 2007-2008 г.г.			
Парк Победы,	2	0,87	NA
25 км от города (контроль)	1	0,48	NA
г. Салават, 2010 г.г.			
СЗЗ ОАО «СНОС»	4	0,12-4,75	0,09-3,33
Жилые кварталы	3	1,08	6,03
поселок Мусино (контроль)	1	0,45	1,08
Ишимбай, 2010- 2012 г.г.			
жилой м-район «Южный»	1	0,11	0,05
парки, скверы	4	0,49-1,14	0,2-1,14
Лесной массив, роща	2	0,35-1,3	0,15-0,61
Фоновые территории РБ, 2010, 2012 г.г.			
Башкирский заповедник, п. Саргая (фон)	2	0,06-0,08	0,02-0,19

NA- нет данных

Наибольшие концентрации ПХДД/Ф в почвах г. Салават характерны для СЗЗ ОАО «СНОС», выявлена зависимость концентрации ПХДД/Ф в почве г. Салават от расстояния источника загрязнения. Так наибольшие концентрации имеют почвы СЗЗ ОАО «СНОС», наименьшие – почвы п. Мусино. По ПХБ ситуация выглядит иначе: наибольшие концентрации присутствуют в почве парка Культуры и значительно меньшие в почвах СЗЗ «СНОС».

Данные исследования свидетельствуют о низком содержании ПХДД/Ф и ПХБ в образцах почвы г. Ишимбай, низкий уровень загрязнения отмечен в жилых кварталах, несколько повышенный - в парковой зоне.

Проведенный мониторинг позволяет сделать вывод о среднем уровне загрязнения диоксинами почвы районов г. Уфы с тенденцией увеличения загрязнения в Орджоникидзевском, о наличии зон локального высокого загрязнения вследствие производства феноксигербицидов вблизи ОАО «Уфахимпром», воздействии на почвы вследствие переноса на расстояния более 5 км (пос. Тимашево, Новые Черкасы).

Уровень загрязнения в жилых кварталах г. Уфы, вблизи промышленной зоны, не является экстремально-высоким, однако постоянное проживание на этой территории сообразно свойствам СОЗ приводит к накоплению в биотканях человека и достигает значений, регистрируемых у рабочих опасных химических производств. Однако

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

существуют и локальные очаги, содержащие более 300 пг/г ПХДД/Ф, в почве приусадебных участков.

В почве жилой зоны г. Уфы в зоне воздействия выбросов печей сжигания (1 км) мониторинг показал некоторое снижение содержания диоксинов в поверхностном слое почвы: в 2003 г. - 9,7 пг/г ПХДД/Ф, в 2008 г. (после остановки завода) - 7,5 пг/г и до 2,53 пг/г в 2014 г. В других контрольных точках снижения загрязнения не наблюдается. Так, в жилых поселках, находящихся под действием выбросов ОАО «Уфахимпром» за 10 лет наблюдения снижение ТЕQ ПХДД/Ф не превысило 10%.

В г. Уфе выявлены 2 основные зоны повышенного локального загрязнения ПХБ. Загрязнение до 20-35 пг/г ТЕQ ПХБ установлено на территории остановленного в настоящее время ОАО «Уфахимпром», причиной которого может являться последствия разрушения промышленных установок и зданий, а также деятельность, связанная со сбором и утилизацией отработанных трансформаторов.

Второй зоной с уровнем загрязнения почв до 2 пг/г является территория трансформаторных подстанций ОАО «Башкирэнерго» как следствие использования ранее Совтола – ПХБ-содержащей добавки. Средний уровень содержания ПХБ в почве селитебной зоны г. Уфы составляет 0,2 пг/г, отдаленных от г. Уфы на 20-50 км зон он на порядок ниже – 0,02 пг/г. Данных для выявления тенденций загрязнения диоксиноподобными ПХБ в настоящее время недостаточно.

Литература

1. Резолюция 68-й сессии Генеральной Ассамблеи. 2014. ООН A/RES/68/232.
2. P. Panagos, M. Van Liedekerke, Y. Yigini, L. Montanarella. Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. Review Article./Journal of Environ. and Public Health. 2013. 11 p.
3. Отчет о НИР «Разработка экологической программы г. Уфы» Этап 1. «Оценка экологической ситуации. Книга 2. 2001 г. НИИБЖД. С. 65-70.
4. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Текст и приложения /Изд. Секретариата СК о СОЗ и ЮНЕП. 2001. Женева. 53 с.
5. Информационный отчет «Гидрологическая съемка с геоэкологическими исследованиями для составления схематических карт» ООО «Башкиргеология». книга 1. 2006. С. 135-142.
6. Амирова, З. К. Последствия отложенных мер по реабилитации территорий, загрязненных диоксинами / Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 3. С. 73-78.
7. Amirova, Z. Overview on PCDD/F Contamination at the former Organochlorine Production in Ufa and further Assessment and Management Needs //Z. Amirova, R. Weber /Environ Sci Pollut Res Int. 2015.
8. Хазиев Ф.Х., Багаутдинов Ф.Я., Сахабутдинова Ф.З. Экотоксиканты в почвах Башкортостана. Уфа: Гилем, 2000. 61 с.
9. Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants // United Nations Environment Programme Chemical //1-st edition. 2004. Geneva.

В.С. Безель¹, Т.В. Жуйкова¹, В.А. Гордеева²
РОЛЬ ТРАВЯНИСТЫХ ФИТОЦЕНОЗОВ В ФОРМИРОВАНИИ
БИОГЕННОГО ОБМЕНА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ
СРЕДЫ

V.S. Bezel, T.V. Zhuikova, V.A. Gordeeva
THE ROLE OF HERBACEOUS PHYTOCENOSES IN THE FORMATION
OF BIOGENEOUS EXCHANGE UNDER CONDITIONS OF CHEMICAL
POLLUTION

¹Институт экологии растений и животных УрО РАН

620144 Екатеринбург, ул. 8-е Марта, 202

²Нижнетагильский государственный социально-педагогический институт (филиал)

Российского государственного профессионально-педагогического университета,

622031 Нижний Тагил, ул. Красногвардейская, 57. E-mail: bezel@ipae.uran.ru

Аннотация. В статье рассматривается изменение интенсивности биогенного обмена фитомассы травянистых экосистем, подверженных загрязнению тяжелыми металлами. Сбалансированность процессов продуктивности и минерализации растительных остатков позволяет травянистым сообществам техногенно нарушенных территорий стабильно и длительно существовать при интенсивном загрязнении природной среды.

Abstract. The paper deals with the influence of productional and destructive processes on the intensity of the biogenuous exchange in herbaceous communities subjected to chemical pollution by heavy metals. Maintaining a balance of primary productivity and plant residues mineralization in herbaceous communities from technogenically disturbed areas allows them to exist invariably and for long under intensive environmental contamination.

Судьба биогеоценоза, как комплекса живых, биокосных и косных компонентов в условиях любого вида антропогенного воздействия определяется тем, в какой мере такая система способна поддерживать необходимый уровень обмена вещества (Вернадский, 1934, цит. по: [1]). Проблема биологического круговорота особенно обострилась в последнее время, поскольку химическое загрязнение природной среды ведет к изменению объема эволюционно обусловленных биогенных потоков, влияя тем самым на стабильность функционирования природных биогеоценозов.

В данной работе рассмотрено изменение интенсивности биогенного обмена фитомассы травянистых экосистем, подверженных загрязнению тяжелыми металлами (ТМ). Предполагается, что изменение продуктивности этих фитоценозов и скорости минерализации растительных остатков зависят не только от состава почвенного субстрата и условий вегетации, но и от уровня токсического воздействия.

Исследования проводили на пяти участках, расположенных в градиенте загрязнения почв ТМ. По ландшафтным и почвенным условиям в градиенте загрязнения выделены почвы **группы I** – агроземы, расположенные в агроландшафтах с агродерново-подзолистыми почвами, которые характеризуются средним плодородием. Почвы **группы II** – техноземы, заложены в техногенных ландшафтах (на промышленных отвалах возрастом более 45 лет). В градиенте загрязнения концентрации подвижных форм ТМ по сравнению с фоновыми возрастают для Cd в 78 раз, Zn в 29, Cu в 10 раз. Согласно расчетному индексу загрязнения выделены зоны: фоновая, буферная и импактная. Подробное описание исследуемых территорий представлено в наших предыдущих исследованиях [2, 3].

В качестве первичной продукции травянистых сообществ использовали фитомассу, собранную в период ее максимального развития. На основании этих данных рассчитаны общая надземная и подземная фитомассы (табл. 1). Выявлены различия между массой

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации
загрязненных почв антропогенных ландшафтов

растений агроземов и техноземов (*S*-метод: $F_{\text{надземная}} = 24.95$; $F_{\text{подземная}} = 64.14$; $df = 4; 46$; $p < 0.001$).

Определение актуальной скорости разложения растительных остатков бобовых, злаков, разнотравья проведено в пределах этих же фитоценозов. Установлено, что с ростом техногенной нагрузки скорость минерализации растительных остатков всех агроботанических групп возрастает (табл. 2). При максимальном загрязнении почв отмечено ее снижение. На техноземах деструкционные процессы более интенсивны (см. табл. 2). Сравнение этих данных *S*-методом показало статистически значимые различия (бобовые: $F = 6.59$; злаки: $F = 3.56$; разнотравье: $F = 5.78$; $df = 4; 46$; $p = 0.05-0.001$). Максимальная деструкция характерна для разнотравья, медленнее разлагаются злаки.

Таблица 1

Запасы органического вещества в блоках травянистых биогеоценозов в градиенте
загрязнения участков, т/га сух. вес, (среднее за 2006, 209–2012 гг.)

Фитомасса	Токсическая нагрузка, отн. ед.				
	агроземы		техноземы		
	фон	буфер–1	буфер–2	импакт–1	импакт–2
Максимальная	3.09 ± 0.03	2.49 ± 0.03	2.05 ± 0.02	2.30 ± 0.03	2.57 ± 0.03
Общая надземная*	5.38 ± 0.05	4.33 ± 0.05	3.57 ± 0.03	4.00 ± 0.07	4.47 ± 0.05
Общая подземная **	3.21 ± 0.03	3.15 ± 0.04	1.95 ± 0.03	1.63 ± 0.02	2.73 ± 0.03

Примечание: * – расчетные значения годовой продуктивности надземной фитомассы, полученные на основании исследований А.А. Титляновой (1977) [4] для разнотравно-бобово-вейниковых лугов; ** – подземная фитомасса с учетом неидентифицированных остатков.

Таблица 2

Скорость деструкции за 12 месяцев экспонирования и общая фитомасса растительных
остатков ($M \pm m$).

Участки	Скорость деструкции, % / год			Минерализованная за год надземная фитомасса, т/га
	бобовые	злаки	разнотравье	
Фон	32.59 ± 0.67	27.81 ± 1.90	36.86 ± 2.08	1.77 ± 0.26
Буфер–1	23.53 ± 3.77	30.59 ± 2.59	33.62 ± 2.44	1.34 ± 0.16
Буфер–2	41.87 ± 0.54	41.93 ± 2.67	55.34 ± 5.29	1.70 ± 0.23
Импакт–1	48.79 ± 1.23	45.29 ± 3.81	54.49 ± 1.54	1.94 ± 0.37
Импакт–2	32.88 ± 2.76	29.45 ± 3.58	45.79 ± 2.50	1.48 ± 0.33

Влияние условий вегетационного сезона и уровня токсической нагрузки на надземную и подземную фитомассы агроботанических групп оценивали в ходе двухфакторного дисперсионного анализа (табл. 3). Условия вегетационного сезона (фактор «год») в большей степени влияет на злаки, особенно на их надземную фитомассу. Токсическая нагрузка максимально влияет на подземную фитомассу разнотравья. Фитомассу бобовых на 11–14 % определяет сочетанное действие погодно-климатических условий и химического загрязнения почвы.

Данные по продукции и скорости минерализации остатков позволяют оценить ее количество, ежегодно вовлекаемое в биогенный обмен. Показано статистически значимое влияние токсической нагрузки только на снижение объема надземной годовой продукции. Объем ежегодно минерализуемой надземной фитомассы остается, практически, неизменен в градиенте токсической нагрузки (табл. 4).

Сбалансированность процессов продуктивности и минерализации растительных остатков позволяет травянистым сообществам техногенно нарушенных территорий стабильно и длительно существовать при интенсивном загрязнении природной среды.

Полученные результаты соответствуют условиям южно-таежной зоны Урала, конкретному виду, интенсивности загрязнения и рассмотренных типов почв. Выявленная многофакторность влияния на интенсивность биогенного круговорота ряда биотических и абиотических условий требует осторожного подхода к возможности широких обобщений и к попыткам прямой экстраполяции полученных данных на иные экотоксикологические ситуации.

Таблица 3

Результаты двухфакторного дисперсионного анализа влияния вегетационного сезона («год») и токсической нагрузки («нагрузка») на фитомассу агроботанических групп

Фактор	df	Бобовые			Злаки			Разнотравье		
		F	p	%*	F	p	%*	F	p	%*
Надземная фитомасса										
Год (1)	3; 239	2.42	0.07	3.00	7.22	0.001	6.70	0.80	0.50	0.87
Нагрузка (2)	3; 239	1.30	0.28	1.00	4.27	0.01	3.96	8.91	0.001	9.71
Взаимодействие (1) * (2)	15; 239	2.00	0.02	11.27	2.78	0.001	12.90	1.10	0.36	5.97
Подземная фитомасса										
Год (1)	3; 239	1.41	0.24	1.46	4.37	0.005	3.97	1.26	0.29	1.26
Нагрузка (2)	3; 239	2.52	0.06	2.60	3.93	0.009	3.57	14.18	0.001	14.15
Взаимодействие (1) * (2)	15; 239	2.65	0.001	13.67	3.49	0.001	15.89	0.56	0.90	2.80

Примечание: * – % объяснимой дисперсии.

Таблица 4

Изменения синтезированной и разложившейся за год надземной фитомассы в градиенте токсической нагрузки

Статистический критерий	Значение	df	p
Синтезированная надземная фитомасса, г/м ²			
F-критерий Фишера	2.68	4; 239	0.030
Коэффициент Спирмана	-0.16	240	0.016
Коэффициент тау Кендалла	-0.11	240	0.007
Минерализованная надземная фитомасса, г/м ²			
F-критерий Фишера	2.16	4; 239	0.075
Коэффициент Спирмана	-0.04	240	0.503
Коэффициент тау Кендалла	-0.03	240	0.472

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и РФФИ (проект № 13-04-96056-р_урал_а), Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 15-3-4-28), развития ведущих научных школ (Проект НШ-2840.2014.4).

Литература

1. Вернадский В. И. Биосфера и ноосфера. М.: Айрис пресс, 2007. 574 с.
2. Кайгородова С.Ю., Жуйкова Т.В., Жуйкова В.А., Безель В.С., Ившина И.Б. Характеристика антропогенно деградированных почв и микробного комплекса территорий Нижнетагильского промузла // Современные проблемы загрязнения почв : материалы IV Междунар. научн. конф. Москва, 2013. С. 226–231.
3. Жуйкова Т.В., Мелинг Э.В., Кайгородова С.Ю., Безель В.С., Гордеева В.А. Особенности почв и травянистых растительных сообществ в условиях техногенеза на Среднем Урале // Экология. 2015. № 3. С. 1–9.
4. Титлянова А.А. Биологический круговорот углерода в травяных биогеоценозах. Новосибирск: Наука, 1977. 219 с.

**Г.К. Васильева^{1,2}, В.С. Кондрашина¹, Л.В. Зиннатшина²,
А.В. Слюсаревский², Е.Р. Стрижакова¹**

**РОЛЬ СОРБЕНТОВ И МЕЛИОРАНТОВ ПРИ БИОРЕМЕДИАЦИИ
ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ ХИМИКАТАМИ**

**G.K. Vasilyeva, V.S. Kondrashina, L.V. Zinnatshina,
A.V. Slusarevsky, E.R. Strizhakova**

**THE ROLE OF ADSORBENTS AND AMELIORANTS AT
BIOREMEDIATION OF SOILS CONTAMINATED WITH ORGANIC
CHEMICALS**

¹ФГБУН Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН

²Пушкинский государственный естественно-научный институт

Г. Пушкино, E-mail: gkvasilyeva@rambler.ru

Аннотация. Не смотря на очевидные преимущества биоремедиации, возможности этого метода ограничены из-за повышенной токсичности и ухудшения структуры загрязненных почв, трудности адаптации аборигенных и инокулированных микроорганизмов-деструкторов и засеваемых растений в этих почвах. Целью данного доклада является обобщение результатов многолетних исследований по изучению механизмов действия различных сорбентов на свойства почв, загрязненных поллютантами разных классов. В результате разработан комплексный метод сорбционно-биологической очистки почв, загрязненных широким кругом разнообразных загрязнителей, присутствующих в количествах, в тысячи раз превышающих их предельно допустимые концентрации. Метод может быть использован как для ликвидации последствий аварийных разливов, так и при хроническом загрязнении почв.

Abstract. In spite of some evident advantages, the application of the bioremediation method is restricted due to increased toxicity, deterioration of contaminated soil structure, poor adaptation of indigenous and/or inoculated microorganisms-decomposers as well as plants sowing on these soils. The aim of the study is generalization of the results of long-term experiments on the use of adsorbents and ameliorants for accelerated bioremediation of soils. The complex approach to bioremediation of soils strongly contaminated with organic pollutants of various classes has been developed. The approach can be used as for liquidation of accidental spills as for regularly contaminated soils.

В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды становится все более актуальной. Насчитываются тысячи различных загрязнителей, большинство из которых аккумулируется в почве. Помимо синтетических соединений важнейшими почвенными поллютантами являются углеводороды нефти, загрязнение которыми наблюдается в местах нефтедобычи, транспорта, переработки нефти, а также в местах интенсивного использования нефтепродуктов. В России эксплуатируются сотни тыс. км нефтепроводов - около 80% которых изношено. По официальным данным в России ежегодно происходит около 14 тыс. нефтеразливов. В настоящее время выявлено около 800 тыс. га нефтезагрязненных земель, официально нуждающихся в очистке. Автотранспорт тоже вносит свою лепту - 4 млн. тонн «отработки» ежегодно сливается в почву.

В связи с этим одной из важнейших задач современной биогеохимии является разработка методов очистки и рекультивации почв. Выбор между радикальным способом очистки путем сжигания и экологичным и экономичным способом – биологической очисткой не всегда делается в пользу последней. Причины ограниченного применения метода биоремедиации связаны с повышенной токсичностью почв, неблагоприятными климатическими и физико-химическими условиями, возможностью миграции поллютантов в грунтовые и поверхностные воды.

В нашей лаборатории более 30 лет ведутся исследования по разработке концепции сорбционно-биологической очистки, которая основана на использовании разнообразных сорбентов, способствующих решению данных проблем. В настоящее время используется до сотни различных сорбентов в качестве мелиорантов при очистке почвы. Среди них различные минералы (каолинит, цеолит, диатомит, вермикулит), сорбенты органического

происхождения (торф, древесные опилки, шелуха риса, различные виды компоста, растительные остатки и др.), углеродистые материалы (активированный уголь и его более дешевый аналог - биоуголь), гумматы. В результате многолетних исследований была разработана комплексная технология очистки почв от загрязнителей разных классов. Она основана на индивидуальном подходе к деградабельным, малодеградабельным и недеградабельным поллютантам.

Для очистки от деградабельных ксенобиотиков, присутствующих в умеренных и низких концентрациях, можно использовать обычные приемы биоремедиации, способствующие активации аборигенных микроорганизмов-деструкторов или обогащение почвы специфическими деструкторами с помощью биопрепаратов. При повышенной концентрации ксенобиотиков, токсичной для микроорганизмов и растений, необходима сорбционная биоремедиация, при которой снижается токсичность почв за счет обратимой сорбции поллютантов сорбентом, например активированным углем. При загрязнении почвы высокостойкими химикатами и недеградабельными (ТМ) можно идти по пути их прочного связывания с помощью сорбентов, резко снижая подвижность поллютантов в почве и их доступность растениям и животным.

Исследования по разработке комплексного метода очистки были начаты в начале 90-х гг. Изучалось влияние разнообразных натуральных сорбентов на скорость и эффективность биоремедиации разных типов почв центральной полосы России, а также карбонатных черноземных почв США. В качестве загрязнителей использовали ариламидные гербициды, хлоранилины, хлорфенолы, некоторые ПАУ, взрывчатое вещество 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ), полихлорированные бифенилы (ПХБ), нефть и нефтепродукты (дизельное топливо и отработанное моторное масло). Эксперименты продолжительностью от нескольких месяцев до 7 лет проводили с естественно и специально загрязненными почвами в лабораторных и микрополевых условиях. Наблюдали за изменением содержания легкодоступных, труднодоступных и связанных форм загрязнителей в почве с помощью фракционированного анализа почвы с последующим определением содержания химикатов в экстрактах методами ГЖХ, ВЭЖХ и хроматомасс-спектрометрии. В экспериментах использовали штаммы микроорганизмов, способных расти на среде с некоторыми загрязнителями (хлоранилины, хлорфенолы, углеводороды нефти и др.) в качестве ростовых субстратов. Для наблюдения за изменением токсичности почв использовали фитотесты по всхожести клевера белого и сертифицированные методы по длине корней и биомассе пшеницы и люцерны, а также различные биотесты на гидробионтах.

Примером очистки почвы от деградабельных загрязнителей является биоремедиация нефтезагрязненных почв. Нефть представляет собой раствор твердых углеводородов в жидких с добавками азот, кислород и серу содержащих соединений, включая смолы и асфальтены. Многие нефтяные углеводороды (низко- и среднетяжелые алканы и нафтены, а также моноароматические и 2-3-х ядерные ПАУ) могут использоваться почвенными микроорганизмами в качестве единственных источников углерода и энергии, другие соединения утилизируются микроорганизмами в соокислительных условиях под действием микроорганизмов, растущих за счет легко утилизируемых ростовых субстратов. Углеводород-утилизирующие микроорганизмы распространены во многих почвах, и в случае загрязнения углеводородами нефти при определенных условиях (температура 10-35°C, достаточная увлажненность почвы, pH в интервале 5,5-7,5, аэробные условия, наличие необходимых биогенных элементов, главным образом азота, фосфора и калия и микроэлементов) эти микроорганизмы (преимущественно бактерии) начинается процесс самоочищения почв. Для оптимизации условий биоремедиации обычно необходимо дополнительное внесение биогенных элементов, а в некоторых случаях раскислителей, дополнительный полив и аэрация путем рыхления почвы. В большинстве руководств по рекультивации почв рекомендуется вносить биопрепараты на основе выделенных микроорганизмов-нефтьдеструкторов, хотя далеко не всегда в этом есть необходимость.

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

В течение 7 лет проводились многолетние лабораторные и микрополевые эксперименты с 3 типами почв (серая лесная, аллювиальная луговая и чернозем выщелоченный), загрязненными легкой и средней нефтью, отработанным моторным маслом и дизельным топливом в дозах 10-150 г/кг. Результаты исследований показали, что основные проблемы при биоремедиации нефтезагрязненных почв связаны с повышенной концентрацией углеводородов нефти в почве, которые обычно создаются при нефтеразливах (более 50 г/кг). При этом резко возрастает гидрофобность почв, а также их токсичность вследствие повышенных концентраций самих углеводородов (в основном легкой фракции), и в особенности промежуточных продуктов их микробного окисления. Вследствие повышенной водорастворимости окисленных производных углеводородов возрастает вероятность загрязнения поверхностных и грунтовых вод соединениями повышенной опасности.

Установлено, что все изученные сорбенты (минеральные: карбоксил, целит, каолинит, вермикулит, диатомит; органические: торф и древесные опилки и углеродистые: активированный уголь и биочар) положительно влияют на скорость биоремедиации нефтезагрязненных почв при оптимальной дозе сорбентов в пределах 0,2-1%. Это выражается как в ускоренном снижении остаточной концентрации углеводородов, так и в более быстром снижении фитотоксичности почв. Механизм действия сорбентов обусловлен их положительным влиянием на влагоемкость и гидрофильность нефтезагрязненных почв, повышением стресс-устойчивости растений и микроорганизмов, а также снижением фито- и биотоксичности почв в результате обратимой сорбции токсичных компонентов углеводородов и их метаболитов сорбентами. Все эти факторы создают более благоприятные условия для деятельности нефтедеструкторов. При повышенных дозах сорбентов, которые определяются индивидуально для каждого сорбента, эффект от их внесения снижается или даже становится отрицательным. Это можно объяснить сдвигом рН почвы в неблагоприятную сторону или избыточной сорбцией питательных элементов и самих углеводородов, что замедляет скорость их деградации. Тем не менее, при правильном подборе формы и дозы сорбентов можно существенно ускорить процесс биоремедиации нефтезагрязненных почв и одновременно минимизировать вымывание токсикантов в грунтовые и поверхностные воды, не создавая условий для существенной задержки скорости биodeградации поллютантов [1-3].

Одним из эффективных сорбентов-мелиорантов, на наш взгляд, являются активированный уголь и биоуголь. Показано, что внесение гранулированного активированного угля (ГАУ) обеспечивает возможность проведения биоремедиации почв, загрязненных повышенными концентрациями токсичных синтетических соединений. В частности, внесение 1% ГАУ одновременно с микроорганизмами-деструкторами хлоранилинов *Paracoccus denitrificans* ЗХА резко ускорило очистку лугово-черноземовидной почвы, загрязненной гербицидом пропанидом и/или его метаболитом 3,4-дихлоранилином (1000 мг/кг), тогда как раздельное внесение этих компонентов не имело успеха [4,5]. Аналогичный эффект от внесения ГАУ совместно с микроорганизмами-деструкторами хлорфенолов наблюдался при очистке серой лесной почвы, загрязненной 4-хлорфенолом и 2,4-дихлорфенолом (1000 мг/кг). Механизм действия активированного угля в данном случае объясняется тем, что в результате обратимой сорбции концентрация токсичных химикатов в почвенном растворе снижается до уровня ниже критического, при котором еще возможен рост инокулируемых микроорганизмов. При этом сорбированные ГАУ соединения остаются доступными микроорганизмам и постепенно разлагаются.

Несколько иной механизм действия ГАУ наблюдался при биоремедиации почвы, загрязненной высокими дозами ТНТ (500-2000 мг/кг) в выщелоченном черноземе (Небраска, США). Показано, что ТНТ под действием ряда почвенных микроорганизмов восстанавливается до производного гидросиламина, который взаимодействует с бензильным радикалом, образующимся в результате каталитического действия

активированного угля на ТНТ, что приводит к полимеризации продуктов трансформации ТНТ с образованием нетоксичных полимерных продуктов [6,7].

Примером высокостойких химикатов являются полихлорированные бифенилы, которые до 1990 г. в огромных количествах использовались в качестве диэлектриков в электрохимической промышленности. Однако вследствие высокой персистентности и токсичности до сих пор на некоторых участках, находящихся в местах производства и использования электрохимического оборудования, сохраняются высокие уровни загрязнения в сотни и тысячи раз, превышающие предельно допустимые концентрации. В наших экспериментах было установлено, что проведение биоремедиации аллювиальных луговых почв, исторически загрязненных ПХБ (завод «Конденсатор» в г. Серпухов) в присутствии ГАУ приводит к разложению низкохлорированных (три- и частично тетра-хлорированных) конгенов ПХБ и прочному связыванию значительного количества тетра-, пента-, секста- и септа-хлорированных конгенов за счет прочного связывания планарных конгенов ПХБ в нанопоровом пространстве активированного угля. При этом параллельно происходит каталитическое дехлорирование высокохлорированных конгенов на поверхности частиц ГАУ. Таким образом, происходит постепенное разложение и частичное прочное связывание ПХБ в присутствии ГАУ, что в конечном итоге обеспечивает резкое снижение токсичности загрязненных почв и снижает возможность миграции токсикантов в сопредельные среды [8,9].

Таким образом, было показано, что сорбенты снижают токсичность и подвижность загрязнителей в почве, улучшают структуру почвы и ее водно-физические свойства. В результате они могут ускорять разложение деградируемых загрязнителей и связывать малодegradуемые (персистентные) загрязнители.

Литература

1. Васильева ГК и др., Российский химический журнал, 2013, 57(1):79-104.
2. Semenyuk NN et al., Microbiology, 2014, 83(5):589-598.
3. Яценко ВС и др., Проблемы анализа риска, 2014, 5:6-17.
4. Vasilyeva GK et al., Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, 20(5): 965-971.
5. Vasilyeva GK et al., Chemosphere, 2002, 47:311-317.
6. Васильева ГК и др., Микробиология, 1994, 63(1):129-144.
7. Бахаева ЛП и др., Микробиологи., 2001, 70(3):329-336.
8. Васильева ГК, Стрижакова ЕР, Микробиология, 2007, 76(6):725-741.
9. Vasilyeva GK et al., Environmental Pollution, 2010, 158(3):770-777.

В.С. Артамонова

**О ТОКСОБНОСТИ ПОЧВЕННЫХ БАКТЕРИЙ И ПРЕСНОВОДНЫХ
РАСТЕНИЙ В ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТАЛЫХ ВОДАХ И
ПОЧВАХ**

V.S. Artamonova

**ON ADAPTATION OF SOIL BACTERIA AND FRESH WATER PLANTS
TO TOXIC ENVIRONMENT**

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 8/2,
тел. 383-2-3639016, E-mail: artamonova@issa.nsc.ru

Аннотация. Обсуждаются ростовые показатели почвенной бактерии *Azotobacter chroococcum* и пресноводного растения р. *Lemna* в присутствии техногенно загрязненной снеготалой воды и почвы. Приводится анализ содержания токсикантов в средах обитания.

Abstract. Changes in growth of soil bacteria *Azotobacter chroococcum* and fresh water plant f. *Lemna* induced by snow and soil contamination are discussed. The analysis of toxicants content in the environment is presented.

Биодиагностика экологической токсичности почв, в том числе развивающихся в условиях техно- и урбаногеоза, представляется актуальной. Для повышения эффективности адекватной оценки предлагается использование набора биотестов, в том числе из состава педо- и гидробионтов [1, 2]. Их выбор часто произволен, критерии оценки токсичности дискуссионны. Особый интерес вызывают ростовые реакции почвенных бактерий рода *Azotobacter* и пресноводных растений р. *Lemna*, поскольку выживаемости азотобактера в загрязненной среде обитания способствует высокая внутривидовая вариабельность, ряски – разнообразие фенотипов. Эти особенности организмов практически не учитываются. Основное внимание сосредоточено на эффекте биотоксичности, угнетении роста за период тестирования. Учитывается % подавления обрастания почвенных комочков азотобактером, степень угнетения роста ряски по переменным параметрам, характеризующим биомассу растения. О реакции бактерии сообщается в указаниях для комплексного мониторинга плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения [3]. Показатель подавления роста азотобактера используется для эколого-гигиенической оценки отходов производства и потребления, определения степени их опасности [4]. Ряска применяется при испытании химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды [5].

Как известно, одной из основных задач экологов является не только выявление нарушений и загрязнений в экосистеме, но и изучение ее устойчивости и способности противостоять нарушениям и загрязнениям. В данной работе преследовалась цель проанализировать ростовые реакции азотобактера и ряски на интегральное загрязнение почв в техногенных и городских экосистемах, сравнить токсобность организмов в присутствии снеготалых вод, водных вытяжек почв. Задачи исследований предполагали выявление экологических тактик азотобактера под воздействием загрязнения. Для этого было проведено определение темпов (скорости) роста колониеобразования с учетом площади ореола бактериального роста вокруг мелкоземистых частиц и площади почвенных комочков помимо учета обрастания мелкозема бактерией, а также выявление антифунгальной способности и слизиобразования.

Рост бактерии фиксировался на компьютере в программе «Corel», с применением увеличения изображения в 400 раз. Предварительно в чашки Петри (повторность 3-4-кратная) на агаризованную среду Эшби помещались 50 мелкоземистых проб схожего объема весом 2, 4 мг с эмбриозема угольного отвала; 3,7-4,0 мг – с золошлакового и железорудного. Рост азотобактера регистрировали посуточно, после экспозиции чашек в

термостате при $t=28^{\circ}\text{C}$. Определение эффекта угнетения роста ряски проводилось по снижению воздушно-сухого веса, отсутствию (присутствию) ветвления корней и слизистого чехла (мюсигеля) вокруг них. Агрессивные штаммы азотобактера по отношению к микроскопическим грибам выявляли методом подсадок штаммов азотобактера (по типу «сэндвича»). Основанием для поиска антифунгальных способностей азотобактера послужило высокое содержание потенциально токсичных грибов в эмбриоземах техногенных отвалов. Следует сказать, что жизнеспособный пул микромицетов, который обязан видам родов *Penicillium*, *Cladosporium*, *Trichoderma* [6], достигает экологически значимых величин уже через 10 лет эмбриоземообразования и сохраняется таковым через 50 лет [7]. Такое количество микромицетов может быть конкурентно значимо для азотобактера.

Образцы снега и почв отбирались с залесенных полигонов угольных, железорудных и золошлаковых отвалов Кузбасса и городских территорий мегаполисов (г. Новосибирск и г. Пермь). Первые два отвала присутствуют в городской черте г. Новокузнецка, Байдаевском и Абагурском районах соответственно. Золошлаковые отходы складированы в 46 км от административного центра, в Томь-Усинском районе.

Выбор лесорекультивированных отвалов обусловлен необходимостью ранней диагностики их экологической токсичности, поскольку резко возросла востребованность санитарно-защитных зон (СЗЗ) и лесовосстановленных земель в рекреационных целях. Активное развитие Новокузнецкой промышленной агломерацией (НПА) по типу «от района к центру», характерному для большинства индустриально освоенных регионов страны, сопровождается острым дефицитом экологически чистой среды обитания. Следует признать, что население НПА, превышающее 1 млн. человек, испытывает большое влияние техногенного загрязнения, отчего имеющийся фиторекреационный потенциал представляет большую ценность. Восстановленные леса представлены набором древесных пород: сосной, пихтой, елью, березой, осиной. Хвойные породы оказывают условно максимальное значение рекреационного воздействия наряду с массовым оздоровлением населения. По функциональному назначению такие леса, попадающие в границы СЗЗ, являются защитным барьером, обеспечивающим уменьшение воздействия загрязнения. Однако рекреационные возможности восстановленных лесов не безграничны, поскольку древостой и травостой испытывают остаточное действие экотоксикантов вскрышных пород и шламов наряду с хроническим аэрогенным загрязнением поллютантами. Влияние на биоту тех и других необходимо отслеживать.

Как показали результаты анализа химических элементов в снеготалых водах залесенных полигонов, их перечень накануне снеготаяния представителен. Присутствие металлов в снеготалой воде, обязанное промышленной пыли Новокузнецкого комбината черной металлургии, наблюдалось ранее на расстоянии 50 км по розе ветров [8]. В снеготалой воде исследованных лесорекультивированных полигонов НПА обнаружены Fe, Cu, Zn, Ca, Mg, Mn, Pb и Cd. Суммарное содержание Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd в некоторых случаях приближается к 1 мг/л. Также в талой воде зарегистрировано присутствие Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- и др. Весной, в период прорастания семян, особенно опасны для растений фториды тяжелых металлов, поскольку эти соли очень ядовиты, они присутствуют в составе коммерческих протравителей.

Водные вытяжки техногенных почв имеют схожий химический состав катионов и анионов. Но в эмбриоземе железорудного отвала отмечено высокое содержание кальция – 660 мг/л, что в 33 раза превысило его содержание в снеге, а также SO_4^{2-} – 1360 мг/л. В эмбриоземе залесенного угольного массива выявлен максимум содержания NO_3^- – 40 мг/л.

Тестирование токсичности по показателю обрастания почвенных комочков показало, что в присутствии химического загрязнения снега и водных почвенных вытяжек подавления колониеобразования азотобактера не наблюдается – во всех случаях зафиксировано 100%-ное обрастание комочков мелкозема. Но анализ площади ореола

вокруг комочков и скорость роста бактерии в присутствии техногенного загрязнения свидетельствуют о присутствии токсичных агентов. Достоверно низкая скорость роста выявлена в присутствии талой воды с Байдаевского и Томь-Усинского районов, достоверно высокая скорость роста – в варианте с Абагурского района. Такая же картина сложилась на фоне водных вытяжек разных эмбриоземов.

Скорость роста азотобактера различалась и в присутствии углей (древесного, каменного, активированного). Негативное действие оказали добавки древесного угля, но особенно каменного, даже при низких концентрациях (0,1-0,5%). Не исключено, что наибольшее угнетение обязано тяжелым металлам коренных пород, к которым бактерия проявила высокую чувствительность.

Что касается антифунгальной способности азотобактера, то наиболее антагонистичные штаммы выделены из эмбриозема железорудного отвала. Подавление микромицетов наблюдалось в непосредственном контакте с бактерией и за его пределами – на расстоянии до 5 мм от азотобактериального диска, иногда – траектория роста гриба резко менялась в противоположную от бактерии сторону. Не исключено, что высокое содержание Fe, Ca, SO_4^{2-} в среде обитания снижает энергетический голод азотобактера. В тоже время по содержанию общего углерода эмбриозем уступает свои позиции. Так, к 50-летию почвообразования содержание общего углерода ($C_{\text{общ}}$) достигает на угольном отвале 14%, на золошлаковом – 8%, железорудном – всего лишь 2% [7]. Следовательно, конкуренция азотобактера с грибами за источники питания высокая. Учитывая, что заселение отвалов азотобактером происходит позднее, чем микромицетами [6], можно предположить, что в эмбриоземе этого полигона для развития азотобактера складываются специфические условия. Преимущества достигают антифунгальные штаммы с высокой скоростью роста колоний.

Ростовые реакции пресноводного растения на химическое загрязнение снеготалой воды и водных вытяжек эмбриоземов разного генезиса показали следующие тенденции. Наибольший воздушно-сухой вес ряски (по 20 особей в 4-кратной повторности), выявлен на фоне снеготалой воды с угольного полигона. В других вариантах вес ряски, наоборот, снизился до 71-77%. В водных вытяжках почв рост ряски демонстрировал тенденцию, схожую с азотобактером. Максимум биомассы обнаружен в вытяжке эмбриозема с железорудного полигона. Интересен и тот факт, что интенсивное ветвление корней с образованием мюсигеля вокруг них обнаружено здесь же. Вероятно, такое поведение растений способствует фитотоксности.

В городских условиях азотобактер также проявил устойчивость к токсичности среды обитания, о чем свидетельствует 100%-ное обрастание мелкозема. Хроническое загрязнение продуктами автотранспорта увеличивает долю темноокрашенных форм бактерии [9], повышает скорость роста колонии, даже в урбаноземах экологически чистого Советского района г. Новосибирска, например, у остановок Цветной проезд, ИЯФ СО РАН, Технопарк. В урбаноземах промышленного района г. Перми также наблюдается повышение скорости роста колоний [10]. При этом площадь минимальной колонии достигает 58-65% площади колонии наибольшего размера. Максимальные показатели роста азотобактера отмечены в старом урбаноземе. Скорость роста в нем прямо пропорционально связана с обеспеченностью азотобактера подвижными формами P и K.

В другом случае, в почвах Горного Алтая, обеспеченных подвижными формами Na, Mg, Mn, Ca и испытывающих воздействие сейсмической активности, наблюдалось усиление продуцирования слизистых экзометаболитов меланиновой природы, как защитного механизма. В литоземе грубогумусовом слизиобразующим колониям принадлежало 60%, в горной лесной черноземовидной почве – 40% [11].

Следовательно, при химическом загрязнении среды обитания азотобактер реализует экологические тактики роста, способствующие выживанию и токсобности. Ускорение роста, пигментообразование, антифунгальная активность наблюдаются в геохимически

насыщенных природных и техногенных средах обитания, в присутствии легко растворимых и малорастворимых в воде токсикантов. Ростовые показатели пресноводного растения на загрязнение среды обитания в ряде случаев совпадают с откликом азотобактера. Эти особенности организмов необходимо учитывать в комплексном мониторинге и оценке эколого-гигиенического состояния загрязненных сред обитания.

Литература

1. Маячкина Н.В., Чугунова М.В. Особенности биотестирования почв с целью их экотоксикологической оценки // Вестник Нижегородского университета. 2009. №1. С. 84-93.
2. Терехова В.А. Биотестирование почв: подходы и проблемы // Почвоведение. 2011. № 2. С. 190-198.
3. Методические указания по проведению комплексного мониторинга плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения. М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2003. 240 с.
4. СП 2.1.7.1386-03. 2.1.7. Очистка населенных мест, отходы производства и потребления. Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления. М. 15 с.
5. ГОСТ 1.5.339-2.009.11. Методы испытания химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Испытание ряски на угнетение роста. М.: Стандартиформ, 2011. 28 с.
6. Гумусообразование в техногенных экосистемах / Трофимов С.С., Наплекова Н.Н., Кандрашин Е.Р. и др. Новосибирск: Наука, 1986. 166 с.
7. Артамонова В.С., Андроханов В.А., Соколов Д.А. и др. Эколого-физиологическое разнообразие микробных сообществ в техногенно-нарушенных ландшафтах Кузбасса // Сибирский экологический журнал. Т.18. № 5. 2011. С.735-746.
8. Гармаш Г.А. Накопление тяжелых металлов в почвах и растениях вокруг металлургических предприятий: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Новосибирск, 1985. 16 с.
9. Артамонова В.С. Микробиологические особенности антропогенно преобразованных почв Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 225 с.
10. Артамонова В.С., Еремченко О.З. Адаптивные признаки *Azotobacter chroococcum* Beijerinck и *Bacillus mycoides* Flugge в городских почвах // Вестник Пермского ун-та. 2015. № 2 (в печати).
11. Артамонова В.С., Булгакова В.В., Худяев С.А. Микробиологическая характеристика редких почв в горах Алтая // Антропогенная трансформация природной среды: материалы междунар. конф. / Перм. гос. ун-т. Пермь, 2010. Т.1. Ч.1. С. 113-120.

А.В. Пузанов², А.Н. Савеленок¹, С.Н. Балькин²
ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ КЕРОСИНА ТС-1 ПРИ
АВАРИЙНОМ ПРОЛИВЕ НА ПОЧВУ

A.V. Puzanov, A.N. Savelenok, S.N. Balykin
FEATURES OF KEROSENE TS-1 DISTRIBUTION
AT THE EMERGENCY PASSAGE ON THE SOIL

¹ФГУП «ЦЭНКИ», ²ИВЭП СО РАН

E-mail: himik3004@gmail.com, balykins@rambler.ru

Аннотация. В ходе эксперимента изучены скорость и глубина инфильтрации керосина ТС-1 в почвах в условиях возникновения аварийного пролива.

Abstract. The speed and the depth of kerosene TS-1 infiltration into the soil at the emergency passage are experimentally studied.

Углеводородные горючие нашли широкое применение в технике, в том числе в авиационной и ракетно-космической. При эксплуатации техники возможны незначительные проливы при выполнении технологических операций заправки и перекачки. Помимо этого есть вероятность возникновения аварийных ситуаций с большим объемом пролива при транспортировке. Для планирования мероприятий по ликвидации последствий этих аварий необходимо знать как будет себя вести горючее при проливе на почву. В качестве модельного эксперимента, максимально приближенного к аварийному проливу углеводородных горючих, был выбран залповый пролив 100 литров керосина ТС-1 на почву с ненарушенным почвенным покровом. Основные параметры, характеризующими пролив углеводородных горючих, которые были измерены в ходе данного модельного эксперимента являются время существования зеркала пролива (время впитывания), площадь и глубина загрязнения почвы.

Для изучения распространения керосина ТС-1 при аварийном проливе на грунт был выбран полигон на территории филиала ФГУП «ЦЭНКИ» - ЦЛ МБР в Нижегородской области (Дальноконстантиновский район). Территория полигона представляет собой луг антропогенно трансформированный (местами нарушена целостность почвенного покрова, наличие включений строительного мусора). Участки с ненарушенным растительным покровом заселены злаково-разнотравными сообществами. На территории полигона размечены 3 площадки размером 5х5 метров каждая, шаг между площадками 3 метра. Площадки были предварительно подготовлены, на них была скошена трава, убраны ветки, каждая площадка пронумерована, огорожена контрастной лентой и размечена веревкой на 8 секторов с общим центром.

В геометрический центр каждой площадки было внесено 100 литров керосина ТС-1. Метод внесения – опрокидывание бидона с керосином ТС-1 без крышки. При внесении фиксировалось время существования зеркала пролива (время впитывания) при помощи секундомера, таблица 1.

Таблица 1

Время существования зеркала пролива

Площадка №	Время существования зеркала пролива
1	10 мин. 00 сек.
2	7 мин. 40 сек.
3	25 мин. 30 сек.

После окончания впитывания керосина ТС-1, для каждой площадки выдерживали время экспонирования 30 минут, затем приступали к оконтуриванию ориентировочных границ зоны загрязнения. Для оконтуривания путем последовательного приближения с

шагом в 30 см от границ площадки к центру по 8-и румбам проводилось вскрытие почвы на глубину 20 см. и определение наличия керосина ТС-1 органолептическим методом (по запаху). При обнаружении керосина ТС-1 дальнейшее продвижение к центру площадки прекращалось. Для уточнения границы загрязнения на каждом румбе между 2-я последними точками вскрытия почвы посередине выполнялось контрольное определение наличия керосина ТС-1, рис.1. Точки, максимально удаленные от центра, с признаком обнаружения керосина маркировались колышками. Для визуализации ориентировочной границы зоны загрязнения почвы керосином ТС-1 на каждой площадке маркеры были соединены между собой белой веревкой и выполнено фото фиксирование.

На каждой площадке были выполнены измерения расстояния при помощи рулетки по 8-и румбам от центра площадки до маркировочного колышка (таблица 2).



Рис.1 Определение ориентировочных границ зоны загрязнения почв

Таблица 2

Расстояние от центра площадки до маркера

№ площадки	Расстояние от центра площадки до маркера вдоль 8-и румбов, см							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	110	190	176	80	82	73	69	67
2	185	96	101	93	92	59	95	146
3	153	85	150	110	44	80	148	117

По полученным данным было выполнено моделирование ориентировочной границы зоны загрязнения почвы керосином ТС-1 в программном обеспечении AutoCad, которое позволило рассчитать площадь ориентировочной зоны загрязнения, построенной в виде полигонального объекта. Результаты моделирования представлены на рис.2.

На площадках спустя сутки с момента внесения керосина ТС-1 были выполнены почвенные разрезы вдоль линии соединяющей середины сторон площадки. На почвенном разрезе с шагом в 30 см. определялась максимальная глубина вертикальной миграции керосина по профилю почвы органолептическим методом с применением рулетки. Морфологическое описание и глубина проникновения керосина представлена в таблицах 3, 4.

Морфологическое описание почв на площадках

Горизонт, глубина	Описание
Площадка 1	
А _д , 0-5	Серый, комковато-пылеватый, песчаный, обилие корней, граница неровная, переход заметный, увлажнен
AB, 5-10	Окрашен неоднородно, супесь, непрочно-комковатый, уплотнен, включения строительного мусора (щебень, обломки кирпича и т.д.), граница неровная, переход постепенный, увлажнен
B, 10-50	Окрашен неоднородно (светло-бурый с серыми, желтоватыми и ражеватыми пятнами), супесь, глыбисто-комковатый, плотный, включения строительного мусора (щебень, обломки кирпича и т.д.), граница неровная, переход ясный, увлажнен
C, 50 и ↓	Буровато-желтоватый песок с рыжеватыми пятнами, плотный, бесструктурный
Площадка 2	
A, 0-5	Серый, комковатый, супесчаный, включения корней, граница неровная, переход заметный, увлажнен, уплотнен
B, 5-50	Окрашен неоднородно (бурый с серыми, желтоватыми и рыжими пятнами), легкий суглинок, глыбистый, плотный, редкие включения строительного мусора (щебень, обломки кирпича и т.д.), граница неровная, переход заметный, увлажнен
C, 50 и ↓	Буровато-желтоватый песок с рыжеватыми пятнами, плотный, бесструктурный
Площадка 3	
А _д , 0-10	Серый, комковато-пылеватый, супесчаный, обилие корней, граница неровная, переход заметный, увлажнен
AB, 10-20	Окрашен неоднородно, супесь, комковатый, уплотнен, граница неровная, переход постепенный, увлажнен
B, 20-(50-80)	Окрашен неоднородно (светло-бурый с серыми, желтоватыми и ражеватыми пятнами), супесь-легкий суглинок, глыбисто-комковатый, плотный, включения строительного мусора (щебень, обломки кирпича и т.д.), граница неровная, переход ясный, увлажнен
C, (50-80) и ↓	Буровато-желтоватый песок с рыжеватыми пятнами, плотный, бесструктурный

Таблица 4

Глубина проникновения керосина на площадках

Шкала измерений, см		240	210	180	150	120	90	60	30	0
Глубина проникновения керосина, см	площадка 1	-	-	-	30	63	69	72	87	70
	площадка 2	52	51	53	57	44	47	59	58	66
	площадка 3	-	-	55	65	80	67	65	58	45

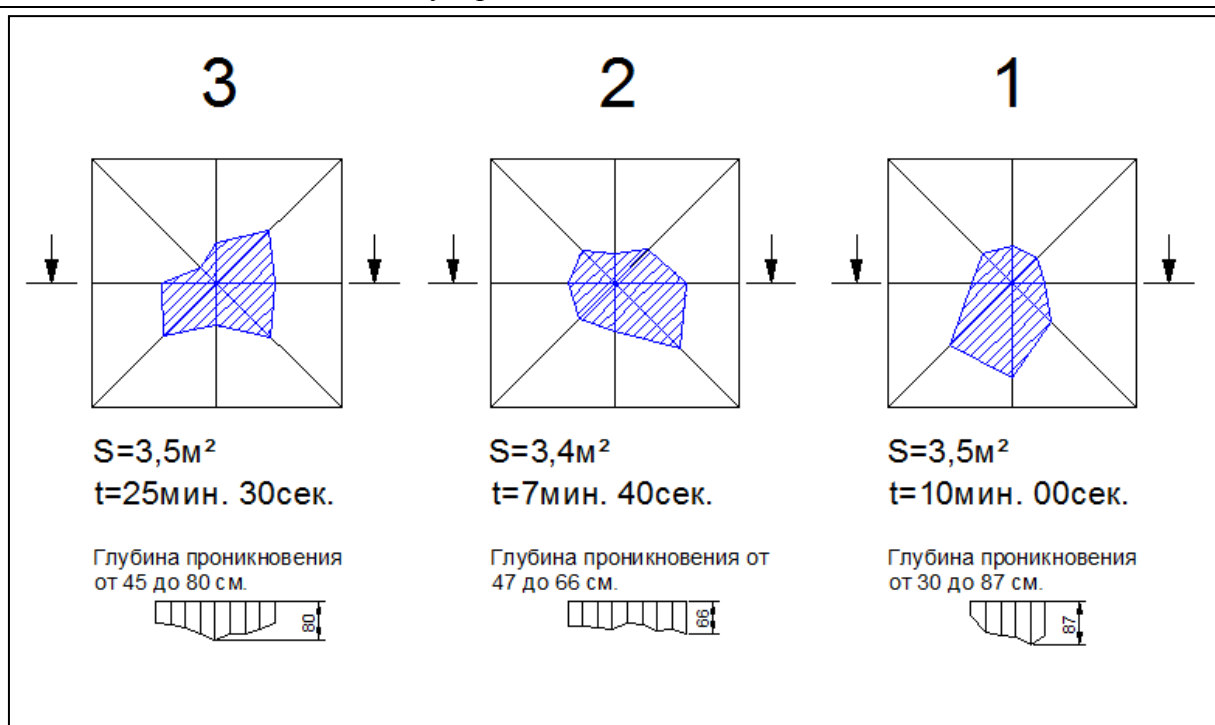


Рис.2 Результаты моделирования распространения керосина ТС-1 в программном обеспечении AutoCad

Распространение керосина по поверхности почвы зависит от микрорельефа, по профилю почвы – прежде всего, от, гранулометрического состава и сложения почв. По результатам анализов верхние горизонты площадок № 1 и 2 супесчаного гранулометрического состава, № 3 – песчаного. Но по содержанию физической глины они отличаются незначительно. Рассматриваемые почвы относятся к малогумусным с очень низкой емкостью катионного обмена гумусовых горизонтов, не имеющих существенных различий по площадкам. Различия площадок по глубине проникновения керосина могут быть обусловлены разным сложением этих почв, особенно В-горизонтов. Их неоднородность, наличие различных включений (строительный мусор) создают предпосылки не только для фронтального просачивания (площадка № 2), но и гравитационного стекания по каналам преимущественной миграции (площадки № 1 и 3). Второй тип просачивания керосина как раз и обеспечивает наиболее глубокое его проникновение, в данном случае до 80-87 см.

Н.В. Ковальчук, С.Н. Анучин, С.С. Ануфрик
ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕННО-РАСТИТЕЛЬНОМ ПОКРОВЕ ГОРОДСКОЙ СРЕДЫ
(НА ПРИМЕРЕ Г. ГРОДНО)

N. V. Kovalchuk, S. N. Anuchin, S. S. Anufrick
ASSESSMENT OF HEAVY METALS IN SOIL AND VEGETATION OF
URBAN ENVIRONMENT (GRODNO AS A CASE STUDY)

УО «Гродненский государственный университет имени Я. Купалы»

E-mail: fximoos@mail.ru; kov_natalyka_91@mail.ru

Аннотация. В статье представлены результаты определения валовых форм тяжелых металлов в почвенно-растительном покрове, отобранного из различных зон г. Гродно. Исследования показали, что концентрации Cd, Ni, Sb и Sn превышают установленные ПДК. Установлена высокая аккумулятивная способность по отношению к тяжелым металлам для корневой системы *Plantago major*.

Abstract. The paper presents the results of determination of the total content of heavy metals in the soil and vegetation cover sampled from different parts of the city of Grodno. Studies indicate that Cd, Ni, Sb and Sn content exceeds the maximum permissible concentration, and roots of *Plantago major* have the greatest capacity to heavy metals accumulation.

В условиях интенсивного антропогенного и техногенного воздействия происходит резкий рост загрязнения урбозкосистем в целом и почвенно-растительного покрова в частности. В последние десятилетия среди наиболее опасных загрязнителей одно из лидирующих мест по темпам и объемам поступления в городскую среду занимают тяжелые металлы. Высокая концентрация промышленных предприятий и интенсивный автотранспортный поток на городских улицах являются основными причинами повышенного загрязнения городских ландшафтов тяжелыми металлами.

Цель данного исследования: оценить уровень содержания тяжелых металлов в почвенно-растительном покрове г. Гродно.

Материалы и методы. Отбор проб для исследования проводился в 5 зонах г. Гродно с различной степенью антропогенной нагрузки и разными видами техногенного воздействия. Данные о точках отбора проб представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика точек отбора почвенных и растительных проб

№ ТОП	Адрес точки пробоотбора	Название городской зоны
1.	За деревней Лососно	сельскохозяйственная
2.	БЛК	смешанная
3.	ул. Городничанская	жилая (старая застройка) с 2-х и 3-х этажной застройкой
4.	ул. Комбайнерская	жилая с частной застройкой и высотными домами
5.	ул. Соколовского	транспортная

Примечание – ТОП – точка отбора проб.

Индивидуальные пробы почвы отбирали из верхнего генетического горизонта на глубине 20 см. Выбор такой глубины связан с тем, что именно в данном генетическом горизонте тяжелые металлы максимально сорбируются на поверхности почвенных частиц, входят в состав кристаллических решеток глинистых минералов и органических остатков. В качестве растительных образцов были выбраны береза повислая (*Betula pendula Roth*), подорожник большой (*Plantago major L.*), клевер луговой (*Trifolium pratense L.*). Образцы растений отбирались в тех же точках, что и почва.

Валовое содержание тяжелых металлов в почвенных и растительных образцах определяли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре энергий рентгеновских излучений СЕР-01 [1]. Уровень химического загрязнения почв находили путем сопоставления валовых форм тяжелых металлов в городской почве с установленными в Республике Беларусь ПДК и ОДК [2]. Помимо этого нормативной базой для сравнения полученных концентраций являлись нормативы региональных кларков [3].

Результаты и их обсуждение. Оценка валового содержания тяжелых металлов в поверхностном слое почв города показала наличие полиэлементного загрязнения тяжелыми металлами. В городских почвах определены концентрации 13 элементов, представляющих наибольшую экологическую опасность (табл. 2).

Таблица 2

Валовое содержание тяжелых металлов (мг/кг) в почвенных образцах г. Гродно

Элемент	ТОП 1 <i>n=10</i>	ТОП 2 <i>n=10</i>	ТОП 3 <i>n=10</i>	ТОП 4 <i>n=10</i>	ТОП 5 <i>n=10</i>	Региональный кларк [3]	ПДК [2]
Cd	39,3	6,0	34,7	40,8	34,6		0,5
Cr	110,6	62,1	75,6	112,4	78,7	36,0	100,0
Cu	17,2	15,8	47,3	39,9	19,8	13,0	55,0
Fe	9188,0	8981,5	6959,1	9628,8	8170,7	10000,0	
Mn	399,6	459,1	272,8	377,2	410,1	247,0	1500,0
Ni	39,8	40,0	31,2	48,6	47,3	20,0	20,0
Pb	0,4	6,7	4,8	5,9	5,7	12,0	32,0
Sb	35,1	25,8	53,5	51,2	60,1		4,5
Sn	23,8	15,7	20,8	16,3	21,5	1,0	4,5
Ti	2310,0	2231,9	1543,8	1637,8	1858,3	1562,0	
V	310,7	303,0	304,4	187,5	252,4	34,0	
Zn	28,7	27,7	133,6	185,8	33,0	35,0	55,0
Zr	234,0	225,7	146,0	170,7	166,0	200,0	

Примечание – n – количество образцов.

Валовое содержание кадмия в проанализированных образцах почв колебалось от 6,0 до 40,8 мг/кг, что в 12-81 раз, соответственно, выше установленного ПДК (0,5 мг/кг). Превышение установленных нормативов обнаружено в 100% отобранных проб. Так для почвы с ТОП1 характерно варьирование концентрации Cd от 6,0 до 45,8 мг/кг. Указанная зона представляет собой площадь сельскохозяйственного использования для выращивания зерновых и технических культур, где применяется большое количество удобрений (включая и фосфорные), с которыми привносится в почву значительное количество кадмия. Высокие концентрации Cd в жилых (ТОП 3 и ТОП4) и транспортной (ТОП 5) зонах вероятно обусловлены интенсивным использованием автомобильного транспорта: в частности, за счет сжигания дизельного топлива и разрушения автомобильных покрышек.

По концентрации хрома в почвенных образцах выбранные зоны можно разделить на 2 группы: 1 – характеризуется превышением ПДК (ТОП1 и ТОП4), 2 – превышением концентрации регионального кларка (ТОП3, ТОП4 и ТОП5). Таким образом, загрязнение городской среды данным металлом носит антропогенный характер и может быть вызвано применением фосфорных удобрений (для сельскохозяйственной зоны), а также за счет отходов металлургической и химической промышленности.

Уровень загрязнения почв селитебных зон медью низкий (39,9–47,3 мг/кг). В тоже время, почвы сельскохозяйственного назначения, смешанной и транспортной зон наоборот испытывают недостаток содержания Cu (15,8 – 19,8 мг/кг). Такая вариация в валовом содержании меди может быть связана с автотранспортной нагрузкой, максимальной в селитебной зоне.

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

Среднее содержание железа в почвах Республики Беларусь 10000,0 мг/кг. Для проанализированных почвенных образцов колебание концентрации Fe составила 6959,1–9628,8 мг/кг. Таким образом, в почвенных образцах отмечен недостаток железа.

Среднереспубликанский кларк по марганцу составляет 247,0 мг/кг. В проанализированных образцах концентрация Mn составила 272,8 мг/кг (для ТОП3) – 459, 11 мг/кг (ТОП2). Таким образом во всех образцах отмечено избыточное содержание Mn по сравнению со среднебеларуским кларком, однако превышение установленных нормативов ПДК отмечено не было.

Все проанализированные почвенные образцы характеризуются превышением ПДК и среднереспубликанской концентрации по Ni (31,2 – 48,6 мг/кг). В настоящее время никель считается серьезным поллютантом, поступающим в окружающую среду с выбросами металлообрабатывающих предприятий и в связи с растущими темпами сжигания угля и нефти.

Одним из наиболее сильных загрязнителей окружающей среды, связанных с выбросами автотранспорта, является свинец и его соединения. Сопоставление полученных данных с кларками для почв Беларуси в поверхностном горизонте городских почв не выявлено аномальных участков свинцового загрязнения. Вероятно это обусловлено прекращением использования с 2003 года свинецсодержащих присадок для топлива.

В верхнем горизонте почвенного покрова также отмечено значительное накопление Sb, в некоторых пробах отмечалось превышение ПДК более чем в 15 раз. Сурьма используется для придания прочности другим металлам, в подшипниках, аккумуляторах, для защиты металлов от коррозии. Также загрязнение почв техногенной сурьмой происходит при производстве цемента, кирпича, сжигании угля.

Особое внимание следует обратить на содержание в почвенных образцах таких малоизученных тяжелых металлов, как Zr и Sn. При этом концентрации Sn значительно превышают как региональный фон, так и установленные нормативы ПДК (более чем в 5 раз), что свидетельствует о постоянном поступлении поллютанта в почвенный покров городской среды. Концентрация Zr по ТОП1 (234,0 мг/кг) и ТОП2 (225,7 мг/кг) превышают концентрации для Республики Беларусь в целом.

Проведенные исследования выявили аномалии загрязнения городских почв ванадием и титаном по сравнению со средним содержанием в почвах Республики Беларусь. Так концентрации V колеблются в пределах от 187,5 мг/кг (ТОП4) до 310,7 мг/кг (ТОП1), что превышает кларк более чем в 5 раз. Наиболее серьезным источником загрязнения ванадием является сжигание мазута. Валовое содержание Ti в проанализированных образцах почв колебалось от 1543,7 до 2319,0 мг/кг, что выше республиканского кларка (1562,0 мг/кг).

В результате исследования почвы городской территории выявлено наличие геохимических аномалии в районе ТОП3 и ТОП4, в которых содержание валового Zn существенно превышает кларк и ПДК. По остальным ТОП концентрация цинка находится в пределах среднереспубликанского кларка. Поступление цинка в почвенный покров возможно за счет сжигания горючих веществ, эрозии оцинкованных поверхностей, износа шин, использования в моторных маслах присадок, содержащих этот металл.

Почвы выбранных городских зон имеют четкие различия между собой по содержанию тяжелых металлов, что подтверждается результатами дисперсионного анализа и теста Краскела-Уолиса ($p < 0,05$).

Анализ фотосинтезирующей массы растений, отобранных для исследования, показал, что самое высокое содержание таких элементов, как Cd, Cu, Sb и Sn отмечено для клевера. В листьях березы отмечено высокое содержание Cr, Mn, Ni, Pb и Zn, а в листьях подорожника – Fe, Ti, V и Zr. Подземные органы подорожника в высокой степени накапливают практически все проанализированные тяжелые металлы, за исключением Cd и V.

Содержание кадмия в фитомассе растений колебалось не значительно от 0,54 мг/кг в фотосинтезирующих органах березы до 0,77 мг/кг в корне клевера.

Количество хрома в растениях городских фитоценозов колебалось от 2,20 до 8,51 мг/кг. Самым чувствительным к воздействию хрома оказался подорожник.

По полученным данным накопление меди в растительных образцах колеблется 7,62-18,40 мг/кг. При этом распределение ее различно: так для клевера максимальные концентрации отмечены в фотосинтезирующих органах, а для подорожника – в подземных.

Наибольшая концентрация железа (около 1138 мг/кг) обнаружена в корнях подорожника, что практически в 17 раз больше, чем в листьях березы (67,59 мг/кг).

Накопление никеля растениями имело разнонаправленный характер: высокие концентрации как в листьях (4,87 мг/кг), так и в корнях (8,51 мг/кг).

Практически все проанализированные растительные образцы характеризуются значительной степенью накопления свинца, причем наибольшие концентрации отмечены в подземных частях растений (5,0 мг/кг).

Анализ накопления сурьмы в растительном сырье выявил незначительные изменения в концентрации от 0,46 до 0,92 мг/кг. Сурьма не считается жизненно важным для растений элементом.

В растительных образцах отмечено значительное содержание титана (до 130 мг/кг). В избыточных концентрациях Ti накапливают преимущественно корни трав.

В результате проведенных исследований отмечено незначительное накопление растениям ванадия: в пределах 0,57-1,34 мг/кг.

Уровень содержания цинка в растениях г. Гродно колеблется от 19,9 до 94,33 мг/кг. Высокие концентрации элемента присущи листьям березы, минимальные обнаружены в корнях клевера. Аналогичная картина накопления отмечена и для Mn: в листьях березы (83,21 мг/кг), в корнях клевера (25,51 мг/кг).

В результате исследования установлено, что выбранные растительные образцы характеризуются достоверной видовой специфичностью по накоплению тяжелых металлов ($p < 0,05$; дисперсионный анализ).

Заключение. Интенсивная антропогенная деятельность приводит к значительной геохимической трансформации почвенно-растительного покрова. Так почвенный покров г. Гродно характеризуется аномально высокими концентрациями кадмия, никеля, сурьмы и олова. Фитоаккумуляция тяжелых металлов в условиях г. Гродно характеризуется видовой специфичностью и в значительной степени связана с условиями произрастания растений. Так наибольшая аккумуляционная способность по отношению к тяжелым металлам выявлена для подземных органов *Plantago major*.

Литература

1. Рентгенофлуоресцентный метод анализа: методические указания к лабораторным работам / Сост. Комиссаренко А.А., Андреев С.Б. – СПб.: СПбГТУРП, 2008. – 36 с.
2. Гигиеническая оценка почвы населенных мест: Инструкция 2.1.7.11-12-5-2004. Минск. 2004. – 39 с.
3. Петухова Н.Н., Кузнецов В.А. К кларкам микроэлементов в почвенном покрове Беларуси // Доклады АН Беларуси. – 1992. – Том 26. № 5. – С. 461-465.

Н.Е. Кошелева
**МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГОРОДСКИХ РАСТЕНИЙ:
ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ, ВИДОВЫЕ РАЗЛИЧИЯ,
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ОРГАНАМ**

N.E. Kosheleva
**TRACE ELEMENT COMPOSITION OF URBAN PLANTS:
ACCUMULATION DYNAMICS, SPECIES DIFFERENCE,
DISTRIBUTION WITHIN PLANT ORGANS**

Географический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова
119991 Москва, Ленинские горы, 1, МГУ, тел.8495-9392238, E-mail: nataalk@mail.ru

Аннотация. На основе анализа литературных источников и собственных данных рассмотрены некоторые вопросы биогеохимии городов. Изложены основные закономерности формирования химического состава городских растений и поглощения микроэлементов (МЭ) из почв и воздуха. Показаны различия в накоплении МЭ растениями-эксклюдерами, индикаторами и гипераккумуляторами. Описаны биогеохимические индикаторы, используемые для оценки экологического состояния растений и определения уровня загрязнения городских ландшафтов.

Abstract. Based on the analysis of the literature and own data, some issues of urban biogeochemistry were considered. The general mechanisms of the formation of chemical composition of urban plants and the absorption of trace elements from the soil and air were highlighted. The difference in pollutant accumulation by plants-excluders, indicators and accumulators was shown. The biogeochemical indicators used for the assessment of ecological status of plants and the determination of urban landscape pollution were described.

Закономерности формирования микроэлементного состава растений

Присутствующие в растениях микроэлементы (МЭ) относятся к физиологически значимым (В, Со, Сu, Fe, Mn, Мо, Zn и др.) или несущественным, в том числе токсичным (Баргальи, 2005). Для понимания закономерностей формирования микроэлементного состава растений необходимо изучать не только количество элементов в тканях и органах, но и их физиологические и биохимические функции (Bowen, 1979; Микроэлементы..., 1987). Ферменты, участвующие в превращении веществ при дыхании, активируются Cu, Zn, Mn и Со, процесс окисления стимулируют В и Ti. В состав ферментов, обеспечивающих фотосинтез, входят Mn, Fe и Cu, но на интенсивность этого процесса влияет присутствие В, Со, Мо и некоторых других (Ковальский, 1974).

Городская среда отличается высоким содержанием поступающих из техногенных источников МЭ в воздухе и почвах. В растениях начинают действовать физиологические барьеры поглощения, когда предельное содержание МЭ определяется потребностью в данном элементе, которая зависит от его соотношения с другими элементами (Тэмп, 1991; Орлов и др., 2002; Новикова и др., 2004; Касимов и др., 2011; Naveed et al., 2012; Serbula et al., 2013). По достижении предела поглощения дальнейший рост концентрации элемента в почве сопровождается постепенным уменьшением его количества в растениях, которое происходит за счет вытеснения одного элемента другим, более активным или недостающим. В этом диапазоне могут находиться Li, Ba, Sn, Pb, P, Мо (некоторые виды и органы растений), W, U, F и Mn (Ковалевский, 1991).

При сходных экологических условиях и в присутствии одних и тех же элементов растения демонстрируют различное поведение: «эксклюдеры» развивают механизмы, которые предотвращают поглощение и перенос ионов; «индикаторы» абсорбируют и аккумулируют металлы, но при этом обладают механизмами уменьшения их токсического эффекта; «аккумуляторы» могут накапливать без вреда для себя высокие концентрации металлов, иногда безотносительно к их физиологической значимости и содержанию в окружающей среде (Баргальи, 2005).

Сопоставление темпов накопления МЭ различными органами растений со скоростью аккумуляции их подвижных форм в почвах позволяет выявить виды с различной реакцией на загрязнение. Так, мониторинг многолетних (1989-2005 гг.) изменений содержания Pb в почвах и растениях Восточного округа г. Москвы позволил определить чувствительность городских растений к росту содержания металла в почве (Никифорова и др., 2010). Изучались наиболее распространенные древесные виды – тополь бальзамический и липа мелколистная, травянистые – одуванчик лекарственный и газонная смесь, состоящая из злаков (овсяницы красной и луговой, мятлика лугового, полевицы обыкновенной). В агроландшафтах исследовались овощные и зерновые культуры.

Расчет прироста концентрации в растении ΔC_p , приходящегося на единицу прироста его содержания в почве, показал, что с ростом загрязнения почв корневое поглощение Pb растениями уменьшалось: для древесных видов ΔC_p изменялось от 0,20-0,64 до 0,13-0,30, для листьев одуванчика – от 0,18-0,20 до 0,043-0,13. Исключение составили газонные травы, у которых при высоких концентрациях Pb в почвах ΔC_p увеличивался – от 0,18-0,20 до 0,22-0,23, что свидетельствует о безбарьерном поглощении Pb злаками. У сельскохозяйственных культур в зависимости от вида и органа величина ΔC_p изменялась в широких пределах: для зерновых – от 0,1 до 0,9, кукурузы – от 0,3 до 0,9, овощных культур – от 0,4 до 1,2. В целом они обнаружили меньшую толерантность к почвенному загрязнению Pb по сравнению с древесными и травянистыми видами.

Наиболее чувствительным к загрязнению оказалось большинство сельскохозяйственных культур – в овощах за 16-летний период концентрация Pb выросла вдвое, что соответствует кратности увеличения его подвижных соединений в почве (рис. 1). Накопление Pb древесными и травянистыми видами было в несколько раз меньше и с ростом почвенного загрязнения оно, как правило, снижалось. Это указывает на барьерный тип поглощения у этих форм.

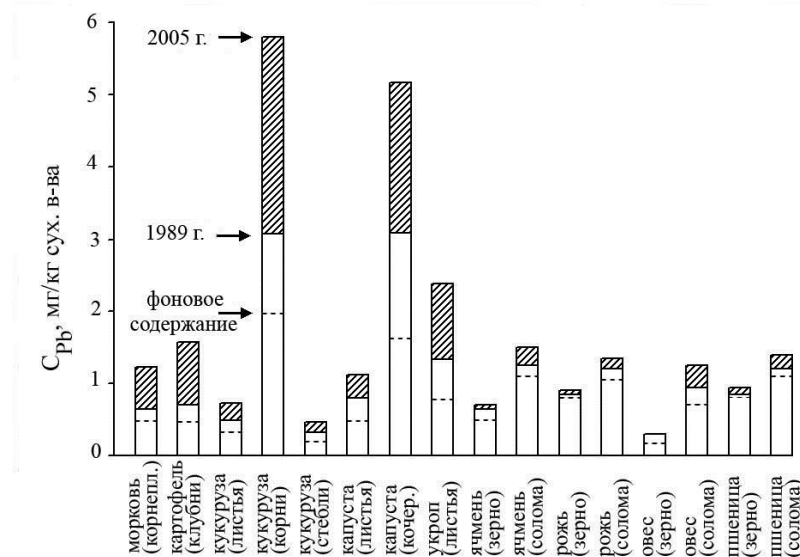


Рис. 1. Динамика накопления свинца растениями агроландшафтов ВАО Москвы (Никифорова и др., 2010)

Аккумуляция и распределение микроэлементов в растениях

Сезонная динамика накопления химических элементов в листьях определяется фазами развития растений, степенью их участия в процессах метаболизма, транслокацией в другие вегетативные и репродуктивные органы. Так, в отмытых листьях дуба монгольского накопление Fe и Mn, участвующих в фотосинтезе, гораздо выше и более пропорционально приросту биомассы листьев, чем Zn и Cu, участвующих в ферментосинтезе. Снижение концентраций биометаллов к концу вегетации объясняется их частичной транслокацией из ассимилирующих органов в кору, камбий, корни, репродуктивные органы и т.д. В отношении Pb и Cd наблюдалась обратная картина, что можно рассматривать как

проявление механизма выведения балластных, ненужных растению соединений в составе ежегодно сбрасываемых вегетативных органов (Елпатьевский, Аржанова, 1990). Аналогичные результаты получены при анализе сезонной изменчивости содержания Cd, Pb, Fe, Zn, S в хвое сосны в Кёльне (Lehndorff, Schwark, 2010).

В растениях городских ландшафтов избыточными элементами нередко оказываются не только балластные Pb и Cd, но и биометаллы – Zn, Fe, Cu, Mn. Так, в селитебно-транспортных ландшафтах г. Москвы к концу вегетации листья тополя бальзамического накапливали Fe и деконцентрировали Pb, Zn, Mn, у липы мелколистной наблюдалась аккумуляция Fe и Co и уменьшение содержания Ni и Mn в листьях (Кошелева и др., 2005). Снижение концентраций некоторых МЭ в конце вегетации может быть обусловлено так называемым “эффектом разбавления”, когда скорость прироста площади и массы фотосинтезирующих органов превышает интенсивность накопления в ней МЭ. Среди других причин отмечена транслокация металлов из листьев в другие органы, их выщелачивание осадками (Елпатьевский, 1993; Елпатьевский, Аржанова, 1985; Добровольский, 1998) и выделение с листовым экссудатом (De Vries et al., 1997).

Многолетняя динамика накопления МЭ древесными и кустарниковыми видами изучена значительно меньше. Аккумуляция МЭ хорошо прослеживается в коре. Так, кора *Robinia pseudoacacia* оказалась хорошим биоиндикатором длительного загрязнения атмосферы выбросами автотранспорта, тогда как листья этого растения характеризовали сезонный ход накопления МЭ (Samecka-Symerman et al., 2009).

Различные органы растения отличаются уровнями содержания МЭ. С ростом содержания элемента в окружающей среде контрастность распределения по органам и тканям растений увеличивается на порядок, достигая 100 и более раз (Добровольский, 1998). Распределение МЭ в органах растений зависит от их морфологии и физиологических функций. Содержание базипетальных элементов уменьшается от листьев к стеблям и корням, а акропетальных – минимально в листьях (Сабинин, 1955). При выражении содержания МЭ на сухое вещество почти все элементы в древесных и кустарниковых растениях имеют базипетальный тип распределения, что объясняется резко базипетальным распределением зольности органов. Наибольшую зольность 3-15 % у древесных и кустарниковых растений имеют листья, хвоя и молодые побеги, наименьшую – 0,15-1,0 % – древесина (Ковалевский, 1969). Максимальные различия в содержании МЭ обычно наблюдаются между корнями и надземными органами (Massa et al., 2010).

Некоторые виды растений аккумулируют токсичные металлы (Al, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) преимущественно в корнях, а концентрации в листьях остаются постоянными. При атмосферном загрязнении весьма значимо поглощение металлов через листья в виде частиц (например, Pb) и газов (Hg). При больших концентрациях МЭ в питающей среде изменяется их соотношение в органах растения: обычно базипетальный характер сменяется акропетальным. На территории г. Рима (Италия) *Taraxacum officinale* L., *Plantago major* L., *Urtica dioica* L. и *Trifolium pratense* L. накапливали тяжелые металлы преимущественно в корнях, причем у Cu, Mn и Pb наблюдалась хорошая линейная связь с их содержанием в почве (Malizia et al., 2012).

По отношениям МЭ в надземных частях растений и корнях можно выявить физиологические барьеры поглощения и выбрать наиболее информативные с геохимической точки зрения индикаторные органы растений. Так, оценка транслокации Pb, Zn, Cu и Mn от корней в ветви, листья липы, акации белой и в хвою сосны вблизи медного ГОКа в Восточной Сербии показала аккумуляцию в корнях и ограниченное перемещение Pb, Zn, Cu в надземные органы, что указывает на их концентрацию в ветвях, листьях и хвое вследствие аэрального загрязнения (Serbula et al., 2012, 2013).

Накопление МЭ в различных видах растений может отличаться на 2-4 порядка и более (Ильин, Степанова, 1980; Sauerbeck, Heir, 1991; Ertel et al., 1991; Тяжелые металлы..., 1994; Баргалы, 2005; Уфимцева, Терехина, 2005; Massa et al., 2010; Sæbø, Popek, 2012;

Remon et al., 2013 и др.). По мнению Ковалевского (1969а), такие значительные различия чаще всего вызваны некорректным сравнением растений, произрастающих в разных местах и опробованных в разное время, или видов, имеющих различную глубину проникновения корней и режимы минерального питания.

Для выявления растений-индикаторов концентрации МЭ в их надземных частях сравнивают с так называемым «стандартным растением» (Markert et al., 2015). Его состав был рассчитан по аналитическим данным о 80 элементах в папоротниках, мхах и высших растениях из различных экосистем. Близость конкретного вида к стандартному растению свидетельствует о возможности его использования в качестве биоиндикатора.

Оценка экологического состояния растений

Биогеохимические данные необходимы для биоиндикации загрязнения городской среды и ранней диагностики негативных изменений в состоянии растений, которые еще не проявляются в морфологических и анатомических отклонениях от нормы. Среди показателей загрязнения используют коэффициенты концентрации K_c и рассеяния K_p элементов и их техногенные ассоциации, ряды накопления, СПЗ (Авессаломова, 1987). Показатели экологического состояния растений представлены разнообразными отношениями элементов, отражающими степень пропорциональности в микроэлементном обеспечении процессов метаболизма (Сергейчик, 1994; Состояние..., 1998-2001).

В зависимости от техногенной нагрузки диапазон концентраций МЭ даже в одном изучаемом органе растения довольно широк. Это иллюстрируют данные (Парибок и др., 1981-1983; Глазовская, 1983; Impens, 1987; Обухов, Лепнева, 1989; Turski et al., 1992; Никифорова и др., 1995; Никифорова, Лазукова, 1995; Tzvetkova, Kolarov, 1996; Фролов, 1998; Гиниятулин и др., 1998; Состояние ..., 2001), обобщенные в таблице:

Таблица

Возможный диапазон концентраций ТМ в листьях древесных пород в условиях разной техногенной нагрузки, мг/кг сух. в-ва (Новикова, 2005)

Границы диапазона	Mn	Cu	Ni	Co	Zn	Pb	Sr	Fe
<i>Тополь бальзамический</i>								
максимум	200	14,6	4,93	1,35	223	16,9	282	958
минимум	22	2,44	1,0	0,4	23,7	0,9	40	70
<i>Липа мелколистная</i>								
максимум	584	26,1	9,3	17,9	87	122	91	1800
минимум	6,0	0,9	0,5	0,09	7,5	0,25	29	23

Уровень техногенной нагрузки зависит от функционального назначения территории. Так, на востоке Москвы наибольшие содержания Fe и Pb в листьях и ветвях тополя и липы зафиксированы в промышленной и транспортной зонах, Zn, Pb, Ni, Cr, Cs, Rb – в селитебной. Концентрация Mn в растениях всех трех функциональных зон низкая, что указывает на сильное антропогенное воздействие (Никифорова, Лазукова, 1995). По уровням накопления МЭ образуют 4 группы: элементы повышенной – Sr, Mn, Zn, Fe; средней – Cu, Ni, Pb, Cr; низкой – Mo, Cd, Se, Co, Sn и очень низкой концентрации – Hg (Ильин, 1982). С ростом антропогенного воздействия элементы переходят из одной группы в другую, в пределах одной и той же группы также возможны перестановки.

Изменения в микроэлементном составе городских растений описывает коэффициент биогеохимической трансформации $Z_v = \sum_1^{n_1} K_c + \sum_1^{n_2} K_p - (n_1 + n_2 - 1)$, где n_1 , n_2 – количество МЭ с $K_c > 1,5$ и с $K_p > 1,5$ соответственно (Кошелева и др., 2012). Как известно, растения реагируют на ухудшение состояния окружающей среды как накоплением, так и деконцентрацией МЭ, что обусловлено изменением интенсивности физиологических процессов (Добровольский, 1998; Баргальи, 2005; Kabata-Pendias, 2011). Интегральный

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

показатель Zv отражает нарушение нормальных соотношений МЭ в органах растений, характерных для их фило- и онтогенетической специализации, и количественно описывает дисбаланс МЭ в результате усиления антропогенной нагрузки. По аналогии с грациями СПК (Москаленко, Смирнова, 1990) Zv имеет 5 уровней: от минимального (10-20), среднего (20-30) до очень (40-60) и чрезвычайно высокого (60-80 и более).

Показатели состояния и функционирования растений показывают их реакцию на избыточные количества поллютантов в почвах и воздухе. Отношение Fe/Mn является одним из информативных показателей процессов фотосинтеза. Другой часто используемый показатель Pb/Mn характеризует отношение техногенного и биофильного элементов. В техногенных ландшафтах Fe/Mn и Pb/Mn в листьях растений возрастают из-за интенсивного поступления Fe и Pb в ландшафты (Парибок и др., 1983; Касимов и др., 2011). Отношение Cu/Zn отражает степень пропорциональности в обеспечении процессов ферментосинтеза (Елпатьевский, Аржанова, 1990).

Фитотоксичность МЭ оценивается путем сравнения с известными диапазонами дефицитных, нормальных и токсичных концентраций в зрелых тканях листьев (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). Так, на территории г. Улан-Батора в 15 % опробованных древесных растений выявлено избыточное содержание Zn , содержание других элементов приближалось к верхней границе зоны оптимума (Касимов и др., 2011). Обнаружен недостаток Cu (в 16 % проб) и Mo (11 %), катализирующих процессы окисления-восстановления в клетках растений (Алексеевко, 1990). Аналогичные результаты получены для древесных растений в зоне влияния ТЭЦ в Сербии, где при низком уровне загрязнения установлен дефицит ряда МЭ, включая Cu и Mn (Pavlović et al., 2004).

Е.В. Дабах^{1,2,3}, А.П. Кислицына³, Г.Я. Кантор^{1,2}
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ПОЧВ ДЛЯ ОЧИСТКИ
ЗАГРЯЗНЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ АЗОТА ВОД

E.V. Dabakh, A.P. Kislitsyna, G.Ya. Kantor
USING THE SOIL POTENTIAL FOR TREATMENT OF WATER
CONTAMINATED WITH NITROGEN COMPOUNDS

¹ Вятский государственный гуманитарный университет, Киров; ² Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; ³ Вятская государственная сельскохозяйственная академия, Киров. E-mail: dabakh@mail.ru

Аннотация. Представлены результаты эксперимента по утилизации загрязненных соединениями азота вод пойменного озера в районе предприятия по производству минеральных удобрений биологическими методами. Показано, что в результате проводимых мероприятий без ущерба для окружающей среды состояние водного объекта улучшилось.

Abstract. The paper presents the results of the experiment on the disposal of floodplain lakes water contaminated by nitrogen compounds near the plant for the production of mineral fertilizers by biological methods. It is shown that the implemented ecologically friendly activities has improved the environmental state of the water body.

В районе Завода минеральных удобрений в г. Кирово-Чепецке Кировской области в конце 80-х годов XX века сформировался ореол загрязнения подземных вод нитратом аммония [1]. Разгружающиеся в одно из пойменных озер подземные воды приносят примерно 500 кг солей в сутки. Отмечается отчетливая стратификация воды по степени минерализации, надёжно регистрируемая по электропроводности погружным кондуктометрическим зондом. Во время половодья часть солей выносится в реку Вятку, пойменные озера промываются. В межпаводковый период скачок электропроводности воды в озере постепенно приближается к поверхности. Глубина очистки водоемов и количество вынесенных полыми водами солей зависит от интенсивности паводка. Повышенное содержание нитрата аммония в воде р. Вятки в период весеннего половодья в отдельные годы создает проблемы в обеспечении населения г. Кирова качественной питьевой водой

Почвы таежно-лесной зоны отличаются малыми запасами элементов питания, в том числе азота. Невысокие концентрации минеральных соединений азота обусловлены низкой зольностью растений, активным выносом аммонийного и нитратного азота в условиях промывного водного режима, значительными потерями азота в виде газообразных соединений в процессе денитрификации. Даже в интразональных аллювиальных дерновых почвах, характеризующихся более благоприятными свойствами по сравнению с зональными дерново-подзолистыми, содержание азота невысокое.

Пойменные почвы в окрестностях Завода минеральных удобрений также характеризуются низким содержанием азота. Концентрация общего азота в гумусовых горизонтах почв легкого гранулометрического состава, распространенных на гривах и их склонах, в среднем составляет 2500 мг/кг, в тяжелосуглинистых почвах межгривных понижений – 5700 мг/кг. Содержание азота аммония при этом варьирует зависимости от гранулометрического состава почв и времени отбора образцов от 17,4 до 38,5 мг/кг, нитратного азота – от 3,1 до 4,9 мг/кг. По существующим критериям оно оценивается как низкое и среднее.

На протяжении 5 лет Лаборатория биомониторинга Вятского государственного гуманитарного университета и Института биологии Коми НЦ УрО РАН совместно с сотрудниками ВГСХА и Завода минеральных удобрений проводит работы с целью утилизации загрязненных соединениями азота вод пойменных водоемов биологическими методами. Так как высокая минерализация вод на 98% обусловлена ионами азотной группы

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

– нитратом и аммонием, то, по аналогии с жидкими азотными удобрениями, азот вносился в бедные аллювиальные почвы опытного полигона – пойменного луга. Благодаря поглотительной способности почв и растений, возможности образования газообразных соединений в процессе подачи воды на дернину, а также в результате превращений азота в почвах происходила очистка воды. Было установлено, что луговая растительность выдерживает разовый полив загрязненной водой с дозой внесения азота 200 кг/га и суммарное внесение за вегетационный период до 800 кг/га азота. Лучший удобрительный эффект проявлялся при поливе малыми дозами загрязненной воды (100 м³/га), с которой вносилось от 66 до 99 кг/га азота за полив (за сезон – около 400 кг/га). Сухая биомасса трав при этом увеличивалась в 2,4 раза по сравнению с контролем, при поливе высокой дозой – только в 1,7 раза [2]. Концентрация поливной воды регулировалась путем погружения водозаборного устройства на глубину с соответствующей концентрацией воды, процесс контролировался с помощью кондуктометра.

Высокое содержание нитратов, отмеченное в опытных растениях после полива, препятствовало использованию трав на корм скоту, но рассматривалось как весьма полезное свойство для приготовления компостов на основе бедных азотом субстратов. Богатую азотом растительную массу скашивали и отправляли на компостирование с опилом.

По данным 2014 года, скорость изъятия азота из озера составляла свыше 700 кг/сутки, а масса утилизированного из воды азота за сезон – около 70 т. Вследствие неравномерной подачи воды на территорию полигона содержание минеральных соединений азота в почвах варьировало в широких пределах. Изменения, происходящие в почвах при поливе богатой нитратом аммония водой, заключались в подкислении почв и нарушении баланса элементов питания. Повышение содержания азота в почвах привело к изменению видового состава, проективного покрытия, мощности травостоя, появлению рыхлокустовых по характеру побегообразования форм растений. Увеличилась скорость сукцессии, изменилась ее направленность в сторону активного роста нитрофильных видов, устойчивых к кислотности почв. При этом состояние опытного полигона в целом оценивалось как удовлетворительное. На участках мониторинга, где в прошлые годы было внесено слишком много азота, отмечалось постепенное снижение его содержания. Очищение пойменных почв от азотного загрязнения происходило активнее на тех участках, где объемы поливной воды были умеренными или полив проводился однократно (даже высокими дозами), но без повреждения растительности.

Результаты исследования состояния пойменного озера показали, что впервые за 5 лет наблюдений в 2014 году на нем появилась ряска малая, на мелководье отмечались разрастания дербенника иволистного, который раньше встречался только в прибрежной полосе. По-видимому, «перехват» минерализованных вод на глубине оказывает положительное действие на состояние биоты в водоеме.

Таким образом, благодаря комплексу мероприятий по утилизации загрязненных соединениями азота вод, проводимых в районе Завода минеральных удобрений, состояние пойменного озера улучшилось.

Литература

1. Дружинин Г. В., Лемешко А. П., Синько В. В., Ворожцова Т. А., Нечаев В. А. Загрязнение природных сред вблизи системы водоотведения Кирово-Чепецкого химического комбината // Региональные и муниципальные проблемы природопользования: Материалы 9-й науч.-практ. конф. г. Киров, 1–3 сентября 2006 г., Кирово-Чепецк, 2006. С. 125–127.
2. Дабах Е.В., Кантор Г.Я., Кислицына А.П. Биологическая очистка поверхностных вод, загрязненных нитратом аммония // Вестник Ин-та биологии Коми НЦ УрО РАН, 2012. №3.- С. 19-22.

УДК 631.422

**С.Н. Сушкова, И.Г. Тюрина, О.В. Болотова, Т.М. Минкина, А.В. Гимп,
А.С. Саламова, В.И. Монжоло**

**СОДЕРЖАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ БЕНЗ(А)ПИРЕНА
В ЧЕРНОЗЕМНЫХ ПОЧВАХ ПОД ВЛИЯНИЕМ МНОГОЛЕТНЕГО
ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ**

**S.N. Sushkova, T.M. Minkina, I.G. Tjurina, O.V. Bolotova, A.V. Gimp,
A.S. Salamova, V.I. Monzholo, I.V. Zamulina**

**BENZO(A)PYRENE CONTENT AND FEATURES OF ACCUMULATION
IN CHERNOZEMS UNDER LONG-TERM TECHNOGENIC PRESSURE**

Академия биологии и биотехнологии им. Д.И. Ивановского Южного федерального
университета, 344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/1
тел: 8(863)2975070. E-mail: svetlana.sushkova.sfedu@gmail.com

Аннотация. На основании мониторинговых исследований выявлены закономерности накопления и распределения бенз(а)пирена (БаП) в черноземных почвах, находящихся под многолетним влиянием аэротехногенных выбросов Новочеркасской ГРЭС. Изучены тенденции накопления БаП в почвах зоны влияния тепловой электростанции в период с 2010 по 2013 гг., дана оценка степени загрязнения почв БаП. Показано влияние основных свойств почв на миграцию БаП по почвенному профилю. Показано, что содержание БаП в почве является индикатором уровня техногенной нагрузки территорий, основным загрязняющим агентом которых являются продукты сгорания углеводородного топлива. Установлено, что основной территорией, подверженной загрязнению БаП, является 15 километровая зона вокруг предприятия, расположенная по линии преобладающего направления розы ветров.

Abstract. For the first time the patterns of benzo(a)pyrene (BaP) content and features of its accumulation were revealed in chernozems under long-term technogenic pressure of the Novocherkassk Power Station. The trends of BaP accumulation in chernozem soils were studied in the zone of the thermal power plant influence in 2010 - 2013. The extent of soil contamination by BaP was assessed. The influence of basic properties of soil on the migration of BaP in the soil profile was determined. It has been shown that the content of BaP in soils is an indicator of anthropogenic impact caused by main pollutants, i.e. the products of hydrocarbon fuels combustion. It is found that the main area subjected to BaP pollution is a 15 kilometer zone around the Novocherkassk Power Station where the wind rose direction prevails.

Среди множества токсичных веществ, образующихся при производстве энергии сжиганием ископаемых видов топлива, производствах химической, нефтехимической, металлургической, целлюлозно-бумажной промышленности, наиболее опасными являются вещества группы полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Наиболее изученным ПАУ является БаП. БаП используют в качестве индикатора, указывающего на присутствие других ПАУ и позволяющего оценивать меру их опасности для человека и природы. Все это определило приоритетное внимание к БаП по сравнению с другими ПАУ. БаП имеет в своей структуре 5 бензольных колец и относится к группе пятикольчатых незамещенных пери-конденсированных ПАУ, т.е. самых активных устойчивых канцерогенов, органических поллютантов 1 класса опасности. Главным источником эмиссии БаП в Ростовской области является предприятие энергетического комплекса - Новочеркасская ГРЭС, общий объем выбросов которой составляет более 90 тысяч тонн в год, из них около 10% приходится на долю ПАУ.

Цель работы - оценка содержания БаП в почвах зоны эмиссии Новочеркасской ГРЭС.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были использованы залежные почвы территории, прилегающей к НчГРЭС, почвенный покров которого представлен: черноземами обыкновенными тяжелосуглинистыми, лугово-чернозёмными легкосуглинистыми и тяжелосуглинистыми, аллювиальной песчаной почвой поймы р. Тузлов. Для мониторинговых исследований в 2000 г. на расстоянии 1-20 км от НчГРЭС было заложено 10 площадок отбора почвенных образцов. Частично они были

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

приурочены к точкам единовременного отбора проб воздуха (точки № 1, 2, 3, 5, 6, 7), расположенными в радиусе 1-3 км вокруг источника загрязнения. Мониторинговые площадки № 4, 5, 8, 9, 10 были заложены в соответствии с розой ветров по линии «генерального направления». Образцы почвы отбирались с глубины 0-5 и 5-20 см ежегодно в период с 2010 по 2013 гг. В отобранных образцах почв и растений определяли БаП методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на жидкостном хроматографе (Thermo Separation Product, США, 2000) в соответствии с требованиями международного стандарта качества [1]. Почвенные образцы подготавливались для химического анализа в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02-84 [2]. Извлечение БаП из почв исследуемых объектов проводилось методом экстракции гексаном [3].

Результаты исследования. Распределение БаП в почве в первую очередь зависит от расположения участков по отношению к НчГРЭС. Площадки, находящиеся по линии (№ 4, 8, 9, 10) и вблизи (№ 5) преобладающего направления розы ветров, характеризуются максимальной степенью загрязнения на расстоянии 1,6 км от НчГРЭС, постепенным снижением уровня загрязнения по мере удаления от НчГРЭС, и минимальным количеством БаП в почвах самых отдаленных мониторинговых площадок (табл. 1). Изменение концентраций поллютанта в почве в слоях 0-5 и 5-20 см протекают почти синхронно. Однако в большинстве почв их концентрация в нижележащем слое ниже. Снижение содержания БаП в слое почвы 5-20 см зафиксировано в почвах всех мониторинговых площадок за весь период наблюдений, что позволяет утверждать, что в почвах исследуемых территорий преобладает поверхностная аккумуляция БаП.

Максимальное содержание БаП на протяжении всего периода исследований наблюдается в почвах мониторинговой площадки № 4, расположенной максимально приближенно к источнику эмиссии по линии преобладающего направления розы ветров и составляет от 46,7 до 236,4 нг/г в 5-см слое и от 34,3 до 115,5 в 5-20 см слое почв, что значительно превышает ПДК БаП в почвах, равное 20 нг/г (Методические рекомендации..., 1987).

В почвах мониторинговой площадки № 5, расположенной на расстоянии 1,2 км от источника загрязнения, накопление поллютанта максимально в 2010 году и достигает значения 66,5 нг/г в слое 0-5 см и 40,1 нг/г в слое 5-20 почвы. Территория мониторинговой площадки № 5 расположена всего на 400 м севернее максимально загрязнённой площадки № 4, при этом уровень загрязнения почвы снижается в среднем в 1,6 раза за период наблюдений.

Содержание БаП равномерно снижается по мере удаления мониторинговых площадок по линии преобладающего направления розы ветров от источника эмиссии. На расстоянии 5-км от НчГРЭС содержание БаП снижается в среднем на 70% по сравнению с площадкой №4 за весь период наблюдений. Содержание БаП в почвах площадки № 9 в 5-см слое почв составляет в среднем 18,0 нг/г и в слое 5-20 см – 12,2 нг/г, что ниже ПДК.

Особое место в описании зоны влияния НчГРЭС занимают почвы мониторинговой площадки № 10, наиболее отдаленной и расположенной в 20 км от НчГРЭС. Содержание БаП в почвах данной площадки составляет до 36,7 нг/г в поверхностном слое и до 19,5 нг/г в слое 5-20 см почвы (табл. 2). Полученные данные свидетельствуют о наличии дополнительных источников эмиссии поллютанта вблизи этой площадки, а именно, автотранспортной магистрали в 350 м от места отбора проб. Территория площадки расположена внутри V – образного пространства, ограждённого двумя автомагистралями - Ростов-Москва с северо-западной стороны и Ростов-Новочеркасск с юго-восточной стороны. Воздух, загрязнённый автомобильными выхлопами, в составе которого находится БаП, перемещается и загрязняет территорию расположения мониторинговой площадки № 10 при различных направлениях ветра. Кроме этого, данная площадка, по-видимому, оказалась под влиянием дымовых шлейфов свалок города Новочеркаска, а также продуктов сгорания, образующихся при печном отоплении домов ст. Грушевской. Однако

накопление поллютанта за счет дополнительных источников значительно ниже, чем под влиянием НчГРЭС.

Таблица 1

Содержание БаП в почвах мониторинговых площадок за 2010- 2013 гг.

№ площадки мониторинга	Удаление и направление от источника загрязнения	Глубина отбора, см	Содержание БаП, нг/г			
			2010 г.	2011 г.	2012 г.	2013 г.
1	1 С-В	0-5	48,1±2,4	23,9±1,8	28,2±2,3	62,3±6,8
		5-20	21,0±0,9	11,7±1,1	6,6±1,8	11,6±0,8
2	3 Ю-З	0-5	16,2±0,8	18,5±1,1	7,8±0,8	4,6±0,2
		5-20	22,5±1,2	17,3±1,2	18,6±1,9	6,7±1,2
3	2,7 Ю-З	0-5	53,1±2,7	21,4±0,7	17,8±1,3	12,5±1,7
		5-20	17,2±0,7	7,3±0,2	12,3±1,2	2,5±0,2
4	1,6 С-З	0-5	78,7±6,3	56,0±4,7	46,7±4,8	236,4±25,8
		5-20	43,9±1,8	34,7±1,9	34,3±2,7	115,5±11,7
5	1,2 СС-З	0-5	66,5±4,5	41,2±5,6	16,8±1,8	44,0±5,3
		5-20	40,1±2,0	31,4±2,6	21,0±1,8	35,1±2,6
6	2 С	0-5	29,1±2,4	35,9±3,2	28,5±1,8	8,7±2,8
		5-20	11,3±0,5	7,3±0,7	13,3±1,8	5,3±1,8
7	1,5 С	0-5	37,8±3,2	35,1±4,7	35,8±1,8	9,3±1,5
		5-20	13,2±0,6	14,7±1,3	12,6±1,8	7,7±1,8
8	5 С-З	0-5	50,9±4,8	32,3±2,7	33,4±1,8	91,6±21,4
		5-20	29,7±2,2	22,2±1,5	19,7±1,8	32,0±2,9
9	15 С-З	0-5	17,3±1,3	12,4±0,9	27,8±1,8	14,6±2,1
		5-20	7,8±0,4	10,2±1,0	18,5±1,8	10,8±21,8
10	20 С-З	0-5	27,4±2,0	13,4±0,4	36,7±1,8	21,2±2,2
		5-20	14,1±0,7	6,9±0,5	19,5±1,8	16,5±1,6

Обращает на себя внимание повышенное содержание изучаемого поллютанта в почве площадки № 1, для которой среднее значение содержания поллютанта в слое 5-см почв за изучаемый период составляет 40,6 нг/г, а в слое почв 5-20 см – 12,7 нг/г. Содержание загрязнителя в пределах ПДК сохраняется и в слое 5-20 см. Значительное накопление поллютанта в почвах данного участка связаны с непосредственной близостью места отбора проб к источнику эмиссии БаП и подтверждает влияние выбросов НчГРЭС на накопление БаП в почвах изучаемой территории.

Почвы мониторинговых площадок № 6 и 7 расположены в 2,0 и 1,5 км на север от источника эмиссии. На территории данных участков характерно превышение значений ПДК для БаП в 5-см слое почв в период до 2013 года. Это свидетельствует о том, что накопление БаП не происходит в северном направлении, поскольку оно не совпадает с преобладающим направлением розы ветров, т.е. с северо-западным направлением.

Мониторинговые площадки № 2 и 3 располагаются на расстоянии 3,0 и 2,7 км на юго-запад от НчГРЭС. Содержание БаП в 5-см слое почвы площадки № 2 за весь период наблюдений выше чем его содержание в 5-20-см слое. Содержание поллютанта в почве мониторинговой площадки № 3 составляет 2,4 нг/г в слое 0-5 см почвы и 12,5 в слое 5-20 см. Различия в количествах и степени накоплении поллютанта в почвах данных площадок, обусловлены отличиями их физических свойств. Аллювиальная почва мониторинговой площадки № 2 имеет лёгкий гранулометрический состав, низкую ёмкость катионного обмена, низкое содержание гумуса (табл. 1) и, следовательно, низкую поглотительную способность, что является причиной меньшего накопления в ней БаП. Легкоглинистый гранулометрический состав лугово-черноземной почвы мониторинговой площадки № 3 способствует интенсивной приповерхностной аккумуляции БаП.

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации
загрязненных почв антропогенных ландшафтов

Таким образом, в почвах, находящихся на территории НчГРЭС, происходит накопление поллютанта 1-го класса опасности – БаП, содержание и распределение которого зависит от расположения почв по отношению к основному источнику эмиссии и их свойств. Гранулометрический состав почв оказывает существенное влияние на накопление и дифференциацию БаП по почвенному профилю.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-6827.2015.4, проектной части госзадания Министерства образования и науки РФ № 5.885.2014/К, РФФИ № 15-35-21134.

Литература

1. СТБ ИСО 13877-2005. Качество почвы. Определение полициклических ароматических углеводов. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. – М., 2005. - 20 с.
2. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки для химического, бактериологического и гельминтологического анализа. – М.: Издательство стандартов, 1986. - 7 с.
3. Ярощук А.В., Максименко Е.В., Борисенко Н.И. Разработка методики извлечения бенз(а)пирена из почв // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение. – 2003. – № 9. – С. 44-46.

Л. Б. Холопова, В.Н. Второва
МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГУМУСОВОГО ГОРИЗОНТА
ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ ЮЖНОЙ ТАЙГИ

L.B. kholopova, V.N. Vtorova
MICROELEMENT COMPOSITION OF HUMUS HORIZON IN SODDY-
PODZOLIC SOILS OF SOUTHERN TAIGA

Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН,
Ленинский пр., 33. Москва 119071. E-mail: lbkhol@mail.ru

Аннотация. Описаны свойства дерново-подзолистых почв на основе почвенных разрезов, заложенных на водоразделе р. Пра (притока р. Ока, Окский государственный природный биосферный заповедник, Рязанская обл.). Они формируются на флювиогляциальных и речных песках. Район исследований расположен в подзоне хвойно-широколиственных лесов. Почвенный покров представлен дерново-подзолистыми и дерново-подзолистыми иллювиально-железистыми почвами разной степени оглеения и обогащения железисто-марганцевыми включениями. Понижения заняты торфяными и торфяно-болотными почвами. Все почвы бедны элементами питания в связи с их легким гранулометрическим составом. Концентрацию микроэлементов определяли в гумусовых горизонтах почв, поскольку они отражают современное состояние фитоценоза и в большей степени концентрируют микроэлементы. По уменьшению концентраций в 0-10-см слое исследуемые химические элементы образуют следующий ряд: Mn > Cr > Cu > Ba > Ni > Zn > Ti > Co > As > Bi > W > Sc > Tl > Mo > Ag > Y > Be > Ge > Cd > Li > Sb. Определенные концентрации этих элементов не превышают максимально допустимые. Представленные материалы подтверждают возможность рассматривать территорию заповедника в отношении почв как фоновую.

Abstract. The properties of soddy-podzolic soils based of soil pits arranged on the watershed of the Pra river (a tributary of the Oka River) were investigated (Oka State Nature Biosphere Reserve, Rязан oblast). They all are formed on glaciofluvial and river sands. The region studied is located in the subzone of coniferous-broad-leaved forests. The soil cover is represented by soddy-podzolic and illuvial-iron soils of different gleying and enrichment with iron-manganese inclusions. The depressions are occupied with peat and peat-bog soils. All the soils are poor in nutrients due to their light texture. The concentration of microelements was analyzed in the humus horizons since they reflect the current state of the phytocenosis and concentrates microelements to a greater extent. By the decrease in concentration in the 0-10-cm layer, the microelements form the following sequence: Mn > Cr > Cu > Ba > Ni > Zn > Ti > Co > As > Bi > W > Sc > Tl > Mo > Ag > Y > Be > Ge > Cd > Li > Sb. Their concentration does not exceed the maximum permissible values. The materials presented confirm the possibility to consider the study area as background.

Ключевые слова: заповедники, дерново-подзолистые почвы, микроэлементы.

Исследованы свойства дерново-подзолистых почв на основе почвенных разрезов, заложенных на водоразделе притока р. Пра (р. Ока, Окский государственный природный биосферный заповедник, Рязанская обл.). Определено содержание микроэлементов в гумусовом горизонте исследованных почв. Сведения о микроэлементном составе почв этого района единичны.

Регион исследований расположен в подзоне хвойно-широколиственных лесов на дерново-подзолистых почвах, формирующихся на водно-ледниковых и речных кварцевых песках и суглинках. Водораздельные участки заняты сосняками лишайниково-зеленомошными; на склонах наряду с сосняками зеленомошными распространены сосняки чернично-зеленомошные; биотопы, приуроченные к понижениям, представлены сосняками сфагновыми и березняками заболоченными.

Почвенный покров представляет собой сочетание дерново-подзолистых (в основном дерново-слабоподзолистых) почв на хорошо дренированных водораздельных территориях, дерново-подзолистых иллювиально-железистых и дерново-подзолистых иллювиально-железистых почв разной степени оглеения на пологих склонах и торфяных и торфяно-болотных почв в понижениях. Последние в данной работе не рассматриваются.

Все почвы развиваются на рыхлых и связных песках. По нашим данным, преобладает фракция 0.25–0.05 мм (71±1.5%, VC = 12%). В почве (0–30 см) содержание этой фракции

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации
загрязненных почв антропогенных ландшафтов

несколько меньше, но варьирование выше ($68 \pm 3\%$, $VC = 19\%$). Пески с сильнокислой реакцией ($pH_{KCl} 3.55-3.85$) и бедны питательными элементами ввиду их быстрого выноса из легкой породы. Отмечается повышенное содержание фосфора в слое 150–300 см, связанное, возможно, с распространением в этом регионе глауконитовых песков [2]. Содержание большинства элементов, включая микроэлементы и тяжелые металлы, в супесчаных и песчаных почвообразующих породах в 2–7 раз меньше, чем в суглинистых и глинистых. Песчаные породы исследуемого региона содержат (мг/кг): Cu 15 ± 0.3 , Cd 0.05 ± 0.01 , Cr 15 ± 0.3 , Co 2.3 ± 0.4 , Ni 8 ± 1 и Mo 0.5 ± 0.1 [2].

Для анализа химических свойств почв использованы в основном традиционные методы. Валовое содержание тяжелых и рассеянных металлов определяли в гумусовых горизонтах почв методом атомной абсорбции и спектрометрически (AES-ICP, MAS) в специализированной лаборатории (Москва).

Морфологически почвы водосбора различаются мощностью генетических горизонтов, которая варьирует в зависимости от положения в рельефе. Гумусовый горизонт 11 ± 1.1 см (Min–Max=6–19 см; $VC=32\%$), более мощный на плоских водораздельных участках, бесструктурный. Лесная подстилка мощностью 5 ± 0.8 см ($VC = 52\%$); подзолистый горизонт, как правило, идентифицируется как скрытоподзолистый; иллювиальный горизонт обогащен марганцево-железистыми новообразованиями, количество которых варьирует, образуя в почвах понижений и болот. горизонт ортзанда (мощностью до 15–20 см).

Содержание гумуса в верхнем горизонте в среднем 2.3%; уже на глубине 10–15 см оно падает до 0.9%. Все почвы бедны азотом (в гумусовом горизонте его содержание не превышает 0.5%) и другими элементами питания. Распределение подвижных элементов, в частности калия и фосфора, в профиле почв соответствует особенностям миграции растворов в профиле дерново-подзолистых почв. Так, содержание фосфора (P_2O_5) в гумусовом горизонте 22.4 ± 4.6 мг/кг ($VC=76\%$; в горизонтах A2 и A2B 9.6 ± 1.6 ($VC = 128\%$) и в иллювиальном горизонте B – 35.6 ± 9.0 ($VC = 98\%$). Пространственное распределение этих элементов высоко вариабельно.

Некоторые химические свойства гумусового горизонта почв Окского заповедника ($n = 10$) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химические свойства гумусового горизонта

Параметр	M±m	Min – Max	VC, %
pH_{KCl}	3.89 ± 0.12	3.44 – 4.75	3
Гидролитическая кислотность, мг-экв/100 г почвы	8.65 ± 3.03	1.40 – 30.0	107
Сумма обменных оснований, мг-экв/100 г почвы	3.38 ± 0.84	0.40 – 7.20	74
Насыщенность основаниями, %	15 ± 3	5 – 30	62
K_2O , мг/кг	5.79 ± 1.90	1.00 – 16.00	100
P_2O_5 , мг/кг	23.50 ± 6.24	11.0 – 68.30	78
CaO, мг-экв/100 г почвы	3.48 ± 1.52	0.35 – 12.15	129
MgO, мг-экв/100 г почвы	0.92 ± 0.41	0.10 – 4.00	139

Содержание микроэлементов определяли в гумусовых горизонтах почв, т.к. они являются носителями ценогенетических свойств экосистемы, отражая современное состояние фитоценоза.

Микроэлементы в почвах концентрируются в основном в верхней части профиля и связаны в почве с высокодисперсными фракциями (0.8-0.3 – 0.12 мкм), к которым относится и гумус.

В качестве фоновых наряду с кларками по Виноградову использованы региональные кларки, определенные Мажайским [2] для Рязанской обл. (мг/кг): Cu (27 ± 4), Cd (0.18 ± 0.02), Cr (61 ± 7), Co (9 ± 1), Ni (20 ± 2) и Mo (0.7 ± 0.07).

Содержание микроэлементов (мг/кг) в гумусовых горизонтах дерново-подзолистых почв Окского заповедника ($n=11$)

Элемент	Глубина, см	$M \pm m$	Max – Min	VC, %
Ag	0–10	0.086 ± 0.022	0.000 – 0.191	86
	10–20	0.089 ± 0.030	0.000 – 0.314	111
As	0–10	0.385 ± 0.109	0.000 – 0.971	94
	10–20	0.228 ± 0.093	0.000 – 0.985	135
Ba	0–10	9.650 ± 1.650	1.790 – 14.930	57
	10–20	5.470 ± 1.040	1.790 – 10.420	63
Be	0–10	0.090 ± 0.010	0.050 – 0.160	33
	10–20	0.080 ± 0.010	0.040 – 0.170	50
Bi	0–10	0.317 ± 0.091	0.007 – 0.756	95
	10–20	0.249 ± 0.076	0.000 – 0.799	102
Cd	0–10	0.050 ± 0.011	0.007 – 0.128	74
	10–20	0.050 ± 0.013	0.010 – 0.136	90
Co	0–10	0.640 ± 0.070	0.350 – 1.030	38
	10–20	0.500 ± 0.130	0.190 – 1.740	86
Cr	0–10	19.400 ± 1.400	14.800 – 28.500	24
	10–20	18.700 ± 1.800	10.800 – 27.600	31
Cu	0–10	14.600 ± 2.800	2.500 – 27.100	63
	10–20	12.200 ± 3.700	1.600 – 41.800	102
Ge	0–10	0.058 ± 0.008	0.103 – 0.995	49
	10–20	0.026 ± 0.007	0.000 – 0.065	88
Li	0–10	0.043 ± 0.006	0.011 – 0.066	42
	10–20	0.038 ± 0.006	0.000 – 0.076	55
Mn	0–10	585.800 ± 156.100	86.700 – 1868.000	88
	10–20	218.500 ± 54.900	50.900 – 517.800	83
Mo	0–10	0.100 ± 0.010	0.080 – 0.150	29
	10–20	0.070 ± 0.010	0.040 – 0.100	28
Ni	0–10	4.860 ± 0.480	3.240 – 8.880	32
	10–20	4.17 ± 0.650	1.900 – 7.210	50
Sb	0–10	0.020 ± 0.008	0.000 – 0.080	145
	10–20	0.018 ± 0.008	0.000 – 0.068	150
Sc	0–10	0.240 ± 0.040	0.140 – 0.670	62
	10–20	0.220 ± 0.040	0.050 – 0.800	67
Ti	0–10	4.070 ± 0.950	1.280 – 1.220	76
	10–20	4.210 ± 1.420	0.380 – 7.000	112
Tl	0–10	0.134 ± 0.020	0.045 – 0.244	65
	10–20	0.116 ± 0.026	0.024 – 0.340	75
W	0–10	0.299 ± 0.072	0.019 – 0.640	80
	10–20	0.262 ± 0.105	0.013 – 1.189	133
Y	0–10	0.056 ± 0.010	0.026 – 0.145	61
	10–20	0.051 ± 0.012	0.013 – 0.164	82
Zn	0–10	4.810 ± 0.540	2.930 – 8.800	38
	10–20	3.460 ± 0.590	1.360 – 7.080	57

Значения Zn, Cd, Cr, Mn, Ni и Mo в изученных почвах меньше кларковых значений по Виноградову. Их содержание варьирует в сильной степени, особенно в слое 10–20 см (табл. 2). Более равномерно в гумусовом горизонте почв распределен хром.

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации
загрязненных почв антропогенных ландшафтов

По уменьшению концентраций в слое 0–20 см дерново-подзолистых почв исследованной территории анализируемые химические элементы образуют следующий ряд: Mn > Cr > Cu > Ba > Ni > Zn > Ti > Co > As > Bi > W > Sc > Tl > Mo > Ag > Y > Be > Ge > Cd > Li > Sb.

Содержание этих элементов не превышало известное региональное фоновое, а концентрация As, Ni, Cu, Zn, Cr и Mn была не выше их предельно допустимого количества в дерново-подзолистых почвах с pH 4–6 [3].

Представленные материалы по химическому составу почв подтверждают возможность рассматривать территорию заповедника как фоновую.

Литература

1. Мажайский Н.А. Особенности распределения тяжелых металлов в профилях почв Рязанской обл. // Агрохимия. 2003. № 8. С. 74–79.
2. Липкина Г.С. Влияние почвообразующих пород и рельефа на плодородие дерново-подзолистых почв центрального района России. Автореф. дис.... докт. с.-х. наук. М.: ВИУА. 1993. 41 с.
3. Обухов А.И., Ефремова Л.Л. Охрана и рекультивация почв, загрязненных тяжелыми металлами. Тяжелые металлы в окружающей среде и охрана природы. Материалы 2 Всес. конфер. 28-30 декабря 1987 г. С. 28–30.

УДК 502.17'521

**И.П. Кременецкая¹, Л.А. Иванова², З.И. Слуковский³, М.В. Слуковская⁴,
С.В. Дрогобужская¹, Т.Т. Горбачева⁵**

**ВЛИЯНИЕ ФИТОРЕАБИЛИТАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ
МЕЛИОРАНТОВ НА ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ТЕХНОГЕННОГО ГРУНТА**

**I.P. Kremenetskaya, L.A. Ivanova, Z.I. Slukovsky, M.V. Slukovskaya,
S.V. Drogobuzhskaya, T.T. Gorbacheva**

**THE EFFECT OF PHYTOREHABILITATION WITH AMELIORATING
AGENTS ON CHEMICAL CHARACTERISTICS OF TECHNOGENIC
SOIL**

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
КНЦ РАН, 184209 г. Апатиты Мурманской обл., мкр. Академгородок 26а, (81555)79752,
E-mail: kremen@chemy.kolasc.net.ru

²Полярно-альпийский ботанический сад-институт им. Н.А. Аврорина КНЦ РАН,
184209 г. Апатиты Мурманской обл., мкр. Академгородок 18а

³Институт геологии КарНЦ РАН, 185910, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская 11

⁴Петрозаводский государственный университет, 185910 г. Петрозаводск, пр. Ленина 33

⁵Институт проблем промышленной экологии Севера,
184209 г. Апатиты Мурманской обл., мкр. Академгородок 14а

Аннотация. Техногенный органогенный грунт с высокой степенью загрязнения охарактеризован такими показателями, как рН водной вытяжки и содержание доступных для растений элементов. Совокупность данных о радиальном и латеральном распределении компонентов свидетельствует о наличии вертикальной и горизонтальной миграции тяжелых металлов, в том числе в прилегающий водоем. Отмечена тенденция снижения содержания доступной формы тяжелых металлов в грунте под слоем мелиорантов с высоким содержанием соединений кальция и магния.

Abstract. Polluted technogenical peat-like soil is characterized by water extract pH and the presence of bioavailable elements. A data set on radial and lateral component distribution indicates that heavy metals migrate both horizontally and vertically including adjacent water reservoirs as well. It has been noted that the content of heavy metals in plant uptake form tends to diminish if covered by ameliorants containing much calcium and magnesium.

Свойства техногенного грунта оценивали, исходя из соответствия его показателей условиям, благоприятным для растений. К В 2011 г. на территории импактной зоны медно-никелевого предприятия (ОАО «Кольская ГМК», г. Мончегорск Мурманской обл.) заложен эксперимент по реабилитации ее участка с целью восстановления растительного покрова и снижения поступления экотоксикантов в прилегающий к данной территории водный объект. В качестве мелиорантов использованы отходы горнодобывающих предприятий, содержащие большое количество соединений кальция и магния. Эксперимент предусматривал нанесение на техногенный грунт слоя мелиоранта толщиной 5 см, поверх которого производилось формирование растительного покрова инновационным запатентованным экспресс-способом с применением гидропонного вермикулитового субстрата.

Динамика развития искусственных фитоценозов описана ранее (Экология производства, 2014, №2, с.58-67). В настоящей работе проанализированы данные об изменении химического состава грунта в процессе эксперимента. Пробы грунта отбирались с разных горизонтов (0-5, 5-10 и 10-15 см). Образцы высушивались до воздушно-сухого состояния и просеивались через сито с размером ячеек 1 мм; остатки растительности и камни удалялись.

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

Химические анализы почвенных и растительных образцов выполнены в специализированных аккредитованных лабораториях Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья и Института проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН. Определение доступных форм элементов в грунте выполнялось после извлечения аммонийно-ацетатным буферным раствором (pH=4,65) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer), pH – по стандартной методике с помощью иономера И-160 М.

Исходя из того, что эксперимент проводился в условиях высокого уровня закисления как атмосферы, так и грунта, в качестве минеральных субстратов, предназначенных для создания искусственных фитоценозов, использованы многотоннажные отходы добычи и переработки минерального сырья, содержащие кислотонейтрализующие компоненты: в карбонатитовых отходах (КО) присутствует кальцит, в серпентинитомагнезите (СМ) – серпентиновые минералы и магнезит.

Определение содержания доступных форм питательных элементов в КО выявило наличие в нем значительно большего по сравнению с естественными почвами количества Ca (123 г/кг), Mg (1,8 г/кг) и оптимальное для произрастания растений содержание S, P, Mn, Zn, Cu. Серпентинитомагнезит характеризуется высоким содержанием макроэлементов в доступной для растений форме (Ca 2,9 г/кг, Mg 26,0 г/кг и P 14,6 мг/кг) и оптимальными концентрациями таких микроэлементов, как Mn, Fe, Cu, Zn. Большая часть кальция находится в доступной растениям форме (84-87%), а железо, никель и медь – в связанном виде.

Таким образом, данные виды горнопромышленных отходов имеют характеристики, которые позволяют использовать их в качестве субстратов при создании растительного покрова, что подтверждено фактом успешного формирования на них искусственных фитоценозов; проникновение корней растений за пределы слоя мелиорантов свидетельствует об изменении характеристик техногенного грунта основным характеристикам грунта относятся актуальная кислотность и содержание в нем токсичных элементов. Известно, что значения pH, при которых грунт не оказывает негативного воздействия на растения, изменяется в диапазоне 6,1-7,4, порог фитотоксичности оценивается как 100 мг/кг для никеля и 60-125 мг/кг для меди. В техногенном грунте, который является объектом настоящих исследований, порог фитотоксичности превышен по меди на 1-2 порядка, по никелю – в несколько раз, актуальная кислотность (pH~4) также существенно превышает допустимое значение.

Изменение свойств грунта под субстратами по сравнению с характеристиками исходного торфа в наибольшей степени проявилось в конце первого вегетационного сезона (2011 г.). По актуальной кислотности показатели грунта под деланками с мелиорантами на глубине 0-5 см были близки к оптимальным. В этот период увеличение pH в верхнем слое грунта под мелиорантами обусловлено высокими концентрациями соединений кальция и магния (как результат растворения минеральных фаз мелиорантов) и достаточно резким снижением концентрации доступной меди относительно верхнего слоя торфа. Упомянутый процесс, возможно, связан с миграцией меди из грунта в слой минерального субстрата. Предложенная интерпретация полученных данных опирается на результаты исследования процессов перераспределения компонентов загрязнения в мерзлом грунте, опубликованные в монографии В.И. Федосеевой «Физико-химические закономерности миграции химических элементов в мерзлых грунтах и снеге» (Институт мерзлотоведения СО РАН).

В следующем (2012) году верхний слой грунта под мелиорантами так же, как и в 2011 году, отличается более благоприятными условиями по сравнению с исходным техногенно загрязненным торфом за счет более высоких концентраций кальция и магния и, как следствие, снижения актуальной кислотности. Под КО сохраняется характерная для меди тенденция снижения концентрации по глубине, а на деланках под слоем СМ данная закономерность нарушается. В начале и конце вегетационного периода (данные за июнь и сентябрь 2012 года) концентрация $Cu_{\text{дост}}$ практически не отличается по глубине грунта в

слое до 15 см, в то время как в исходном грунте происходит снижение данного показателя в верхнем слое и увеличение в нижележащих слоях. Концентрация доступной формы никеля в течение летнего сезона под мелиорантами снижается, тогда как в техногенном грунте без мелиорантов наблюдается ее накопление в нижнем слое. Данные обстоятельства позволяют сделать заключение, во-первых, об изменении характера миграционных процессов на опытных участках, и во-вторых – о снижении миграционной активности экотоксикантов в результате формирования на них искусственных фитоценозов с применением мелиорантов.

Следует признать, что на основании полученных в настоящей работе данных можно судить лишь о тенденциях в изменении процессов миграции элементов в техногенном грунте, что связано с высокой степенью неоднородности его химического состава. Однако выявленные закономерности не противоречат известным представлениям о влиянии сорбционноактивных минералов, при определенных условиях способных вступать в химические реакции с растворами тяжелых металлов (ТМ), на их миграционный статус.

В непосредственной близости от экспериментального участка находятся два водных объекта: оз. Почвенное (*Пч*), представляющее собой бессточный водоем в понижении торфоподобного грунта, и оз. Опытное (*Он*), водная толща которого контактирует с этим грунтом. Последнее через систему водных объектов соединяется с оз. Имандра, экологическое состояние которого является важным экономическим и социальным фактором для Мурманской области.

Исходное состояние системы техногенный грунт – водный объект может быть оценено по результатам мониторинга химического состава *Пч* и *Он*. В конце зимней межени (середина апреля) концентрации меди и никеля в *Он* существенно выше по сравнению с летним периодом. Во время половодья (начало мая) концентрации резко снижаются, что сопровождается удалением меди и никеля из *Он*. В этот же период зафиксировано повышение концентраций в водных объектах, имеющих гидравлическую связь с *Он*.

В летне-осенний период значения концентраций в *Он* стабилизируются на уровне 450-550 мкг/л (Ni) и 350-420 мкг/л (Cu), в то время как в *Пч* содержания ТМ подвержены значительным колебаниям и составляют величину порядка нескольких миллиграммов на литр, что существенно выше, чем в *Он*. К началу зимней межени в *Пч* и *Он* концентрации вновь повышаются, что может быть связано с естественным концентрированием за счет уменьшения к этому времени года количества атмосферных осадков. В то же время в октябре концентрации в *Он* в два и более раза меньше, чем в апреле.

Наиболее вероятной представляется схема, согласно которой растворимые соединения ТМ, образующиеся при окислении минеральных частиц и в результате вытеснения ТМ из торфоподобного грунта, поступают в почвенный раствор (оз. *Пч*) и затем из-за наличия градиента концентраций – в прилегающий к грунту водный объект (оз. *Он*).

Определены характеристики почвенных образцов (кернов) вдоль профиля *Пч-Он*. Значения рН торфа в точках, расположенных ближе к *Пч*, и между точками, и по глубине отличаются незначительно. По мере продвижения к берегу *Он* наблюдается существенное снижение кислотности – примерно на единицу рН – по глубине отбора проб. По керну, отобранному из донных отложений, значения рН выравниваются и составляют величину, превышающую рН=5, в то время как в точке возле *Пч* рН изменяется в диапазоне 4,1-4,3. Таким образом, наблюдается как разный уровень значений концентраций ТМ в воде *Пч* и *Он*, так и градиент рН почвы по профилю *Пч-Он*.

В точках отбора наблюдаются разные и уровень, и характер распределения по глубине содержания доступных форм химических элементов. В точках №1 и 2 (донные отложения и берег озера *Он*) на глубине 10-20 см минимальному значению рН соответствует максимальная концентрация доступных Fe, Ni, Al. Корреляционный анализ

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

показал тесную связь между доступным алюминием с одной стороны, и доступными железом, никелем, кобальтом – с другой. В точках, удаленных от берега, для Ni наблюдается экстремальный характер зависимости концентрации доступных форм от глубины отбора проб, при этом до глубины 20 см концентрация доступного никеля растет, что соответствует данным для проб торфяного грунта.

По направлению от *Он* к *Пч* во всех слоях грунта увеличивается содержание доступной серы. Для меди в том же направлении наблюдается тенденция увеличения в верхнем слое, в то время как в слоях на глубине свыше 20 см ее концентрации в разных точках отбора сближаются. Для кальция наблюдается обратная зависимость – в верхних слоях концентрации близки, а в нижних могут существенно различаться. По мере увеличения глубины отбора проб содержание меди уменьшается, а кальция – увеличивается.

Концентрации доступных форм именно этих элементов – меди и кальция – в наибольшей степени изменяются при проведении реабилитационных мероприятий, при этом происходит их уравнивание с показателями, зафиксированными вблизи прилегающего озера, что способствует уменьшению выноса ТМ из грунта в озеро.

Целесообразность внесения мелиорантов и проведения рекультивационных работ на данной территории обосновывалась исходя из предположения, что данные мероприятия будут способствовать снижению кислотности грунта и, как следствие, подвижности ТМ. Ограниченные размеры экспериментального участка не позволяют получить натурные данные о влиянии восстановления травяного покрова на торфяной площадке на химический состав прилегающего водоема, однако сопоставление полученных результатов об изменении химических характеристик грунта под опытными площадками и почвенных образцов, отобранных вдоль профиля техногенный грунт – озеро, свидетельствуют о правомерности предложенного подхода.

М.А. Мяделец, Т.И. Сиромля, А.С. Черевко
ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА *ACHILLEA*
***MILLEFOLIUM* L. АНТРОПОГЕННЫХ ЭКОСИСТЕМ**
Г. НОВОСИБИРСКА

М.А. Myadelets, T.I. Siromlya, A.S. Cherevko
CHARACTERISTIC OF ELEMENTAL COMPOSITION OF *ACHILLEA*
***MILLEFOLIUM* L. FROM ANTHROPOGENIC ECOSYSTEMS OF**
NOVOSIBIRSK

ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, 630090, Новосибирск,
пр. академика Лаврентьева, д. 8/2, т.: (383) 3639015, факс: (383) 3639025
E-mail: MarinaMyadelets@yandex.ru

Abstract. The content of chemical elements in plants *Achillea millefolium* L. growing in Novosibirsk and the surrounding areas is investigated. The ecological-biogeochemical assessment and the comparison with literature data are made.

Использование лекарственных растений в медицине сохраняет свою актуальность. Качество лекарственного растительного сырья – важная составляющая здорового образа жизни и экологической безопасности человека в современном мире [1, 2]. Актуальным является выявление ведущих стрессорных факторов, изменяющих качество сырья, используемого в фармакологической промышленности [2, 3].

Тысячелистник обыкновенный (*Achillea millefolium* L.) – многолетнее травянистое растение, используемое как в народной, так и научной медицине. Препараты на основе тысячелистника находят широкое применение в качестве кровоостанавливающих, бактерицидных, противовоспалительных, противоаллергических средств [4].

Цель работы – исследование содержания химических элементов (ХЭ) в системе почва – растения *Ach. millefolium* и определение соответствия сырья, произрастающего в антропогенных экосистемах, показателям ГФ [5] и СанПиН 2.3.2.1078-01 по допустимости к использованию в медицинских целях.

В качестве объектов исследования были использованы образцы почв (глубина отбора 0-20 см в зоне расположения корневой системы) и растений *Ach. millefolium* (надземная часть, корни), собранные в фазу цветения. Пробы были отобраны на территории г. Новосибирска (Советский, Кировский, Октябрьский районы) и Новосибирской области (Новосибирский, Колыванский, Коченевский, Искитимский, Мошковский, Тогучинский районы) по общепринятым методикам. На каждой пробной площадке отбирали не менее 3 средних проб.

Содержание физической глины определяли по ГОСТ 12536-79, $pH_{\text{сол}}$ – по ГОСТ 26483-85, подвижную форму ХЭ в почвах – по РД 52.18.289-90. Общую зольность и количество золы, не растворимой в 10% HCl, определяли общепринятыми методами [5]. Анализ содержания ХЭ, извлекаемых из растений раствором 10% HCl, проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Определение общего количества ХЭ проводили методом атомно-эмиссионного спектрографического анализа с дуговым аргоновым двухструйным плазмотроном (в растениях – после сухого озоления). Содержание ХЭ приведено в пересчете на воздушно-сухие образцы. Все анализы выполнены в трех аналитических повторностях.

Для оценки доступности ХЭ растениям рассчитывалась их подвижность в почве (отношение количества подвижных форм к общему содержанию в почве). Для определения степени накопления ХЭ растениями рассчитывали коэффициент корневого барьера Ккб (отношение содержания в корнях к содержанию в надземных органах), коэффициент биологического поглощения Ах (отношение содержания ХЭ в золе растения к общему

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации
загрязненных почв антропогенных ландшафтов

содержанию в корнеобитаемом слое почвы), коэффициент биогеохимической подвижности V_x (отношение содержания ХЭ в сухом веществе растений к его подвижной форме, извлекаемой из почвы ацетатно-аммонийным буфером с рН 4,8) [6], биогеохимическая активность вида (БХА) (суммарная величина, получаемая при сложении коэффициентов A_x отдельных ХЭ, которая позволяет судить об общей способности растения к увеличению концентрации ХЭ при извлечении их из почвы) [7], степень извлечения (α) (отношение содержания ХЭ, извлекаемого 10% раствором соляной кислоты к валовому содержанию ХЭ в растительном сырье $\times 100\%$).

Таблица 1

Общее содержание химических элементов в системе почва-растения *Ach. millefolium*

ХЭ	Почва, мг/кг		Растительное сырье, мг/кг				A _x
			Надземная часть		Корни		
	M±m	V	M±m	V	M±m	V	
Al	51567±3654	21	385±91	71	3164±626	59	0,06
Ba	430±28	20	21,5±1,7	24	55,7±9,8	53	0,53
Be	2,04±0,08	11	0,048±0,004	24	0,098±0,016	49	0,24
B	42,5±1,9	13	22,9±1,0	13	14,2±1,3	28	5,83
Ca	36003±12553	105	10130±657	19	7875±508	19	5,07
Cd	0,83±0,04	16	0,31±0,03	31	0,49±0,08	49	3,65
Co	11,1±0,8	21	0,28±0,03	31	0,61±0,09	46	0,26
Cr	66,9±5,3	23	0,70±0,47	200	3,94±0,92	70	0,16
Cu	24,2±4,9	60	11,4±0,9	23	15,3±1,0	19	6,76
Fe	25789±1944	23	216±49	68	1196±217	54	0,07
Ga	10,9±0,6	16	0,22±0,03	46	0,49±0,07	40	0,19
K	18256±591	10	28544±2002	21	17515±1767	30	16,09
La	20,6±1,3	19	1,15±0,09	23	1,14±0,20	54	0,57
Mg	6869±697	30	1806±203	34	1252±148	35	3,28
Mn	673±99	46	40,4±7,6	56	78,7±19,0	72	0,77
Mo*	<0,1-2,4*		1,46±0,27	55	0,81±0,20	74	12,85
Na	15511±791	15	214±59	83	1857±645	104	0,11
Nb	236±36	46	0,08±0,02	71	0,56±0,22	117	0,006
Ni	38,3±2,1	16	1,66±0,25	46	2,81±0,51	54	0,46
P	724±83	34	3096±465	45	1877±279	45	46,33
Pb	23,3±5,4	70	0,43±0,06	39	1,03±0,32	94	0,21
Sc	9,3±0,8	27	0,15±0,02	32	0,47±0,08	51	0,17
Si	264556±11011	12	2361±334	42	7604±1569	62	0,08
Sn*	2,7±0,5	50	<0,1-0,15*		0,41±0,06	41	–
Sr	185±21	34	49,3±3,2	19	73,1±9,0	37	2,99
Ti	2869±237	25	19,1±3,0	47	121,3±28,4	70	0,06
V	75,1±6,2	24	0,83±0,15	55	3,68±0,61	50	0,10
Y	24,0±1,1	14	0,60±0,17	86	1,41±0,24	51	0,20
Yb	2,5±0,2	25	0,037±0,005	41	0,115±0,019	49	0,17
Zn	86,5±12,4	43	21,1±1,9	27	24,6±5,4	66	2,72
Zr	147±12	24	1,9±0,2	37	6,3±1,4	66	0,13
Общая зола, %			8,7±0,5		7,5±0,6		

Примечание: * - размах варьирования (рассчитать другие параметры не представляется возможным).

Исследованные почвы в целом можно разделить на две группы: супесчаные почвы с нейтральной реакцией почвенного раствора и легкосуглинистые почвы с близкой к нейтральной реакцией почвенного раствора. Валовое содержание в них тяжелых металлов (ТМ) (табл. 1) оценивается по разным критериям в соответствии с ГН 2.1.7.2511-09 и ГН 2.1.7.2041-06.

Во всех супесчаных почвах обнаружено превышение ОДК для Cd, Ni и Zn, но это говорит не о загрязненности почв, а о чрезмерной жесткости используемых нормативов, так как валовое содержание ХЭ в целом соответствует их фоновому содержанию по региону [8], кроме того – не обнаружено статистически значимой разницы между валовым содержанием всех исследованных ХЭ в супесчаных и легкосуглинистых почвах. Содержание подвижной формы ТМ нормируется по ГН 2.1.7.2041-06, статистически значимой разницы между почвами различного гранулометрического состава также не обнаружено, превышение ПДК наблюдается для Zn (23 мг/кг) на одной пробной площадке (Советский район, ул. Шлюзовая) – 33 мг/кг, а также для Pb (6 мг/кг) тоже на одной пробной площадке (Октябрьский район, Инюшенский бор) – 20 мг/кг. Необходимо отметить, что почвы в Инюшенском бору по сравнению с другими точками характеризуются повышенным количеством подвижных форм Cd (0,5 мг/кг), Cu (2,5 мг/кг) и Zn (19 мг/кг). Также увеличено валовое содержание Pb (67 мг/кг), Zn (127 мг/кг) и Sn (96 мг/кг), причем содержание олова выше в 20-80 раз, в связи с чем данную точку пришлось исключить из статистической обработки данных по этому элементу, чтобы избежать сильного искажения результатов.

Наибольшей подвижностью в исследуемых образцах почв обладают Ca (до 53%), Cd (до 45%) и Pb (до 30%), наименьшей – Fe (до 0,1%) и Na (до 1%) (рис. 1). Наблюдается прямая сильная статистически значимая корреляционная зависимость между валовым содержанием Ca, Cd, Pb, Sr, Zn в почве и содержанием их подвижных форм.

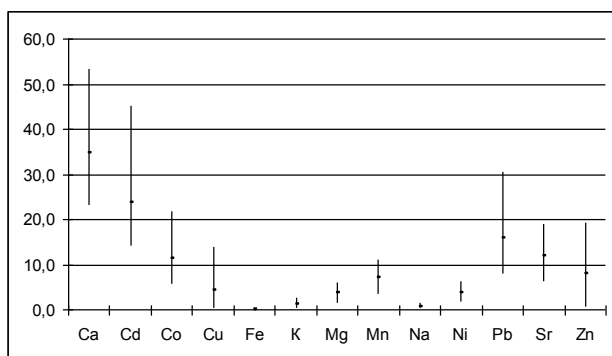


Рис. 1. Подвижность ХЭ в исследуемых почвах, %

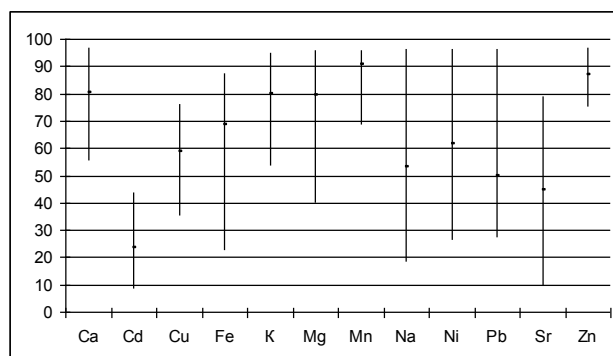


Рис. 2. Степень извлечения ХЭ из растительного сырья 10% р-ром HCl

При сравнении содержания ТМ в исследуемых образцах растительного сырья (табл. 1) с показателями ПДК СанПиН 2.3.2.1078-01 превышения допустимых значений не отмечается. Содержание общей золы (табл. 1) и золы, не растворимой в 10% HCl, соответствует нормативу для данного вида сырья [5]. При сравнении полученных результатов с данными других исследователей можно отметить, что в целом содержание ХЭ в исследованных образцах соответствует таковому в надземной части растений из Калужской и Московской областей [9]. В надземной части *Ach. millefolium*, произрастающего в Красноярском крае, отмечается более высокое содержание Na (800 мг/кг), Cu (1553 мг/кг) и Ni (11 мг/кг) [10]; в корнях растений, произрастающих в Кемеровской области, наблюдается более низкое содержание Cr, Mn, Pb, Zn, Ni, Fe [11].

Степень извлечения (α) у исследованных ХЭ несколько отличается и существенно варьирует, для многих ХЭ достигает более 90% (рис 2).

Проявляется прямая сильная статистически значимая корреляция между: 1) содержанием В, Cr, Mn, Mo, Ni, Y, Zn в корнях и надземной части *Ach. millefolium*, 2) валовым содержанием Cd, Sn в почве и в корнях, 3) содержанием подвижных форм Cd, Na, Zn в почве и в корнях, 4) валовым содержанием Be, Mg (для данного элемента связь обратная, $r = -0,71$) в почве и надземной части, 5) содержанием подвижной формы Fe в почве и его количеством, извлекаемым 10% HCl из растительного сырья.

Коэффициент корневого барьера в отношении исследованных ХЭ существенно отличается (рис. 3) и не проявляется для К, Р, Са, Mg, В и Мо.

Коэффициент биологического накопления Вх уменьшается в ряду:

$K > Cu > Fe > Mg > Zn > Na > Sr > Na > Sr > Ca > Cd > Mn > Ni > Co > Pb$.

Биогеохимическая активность вида изменяется от 12 до 199.

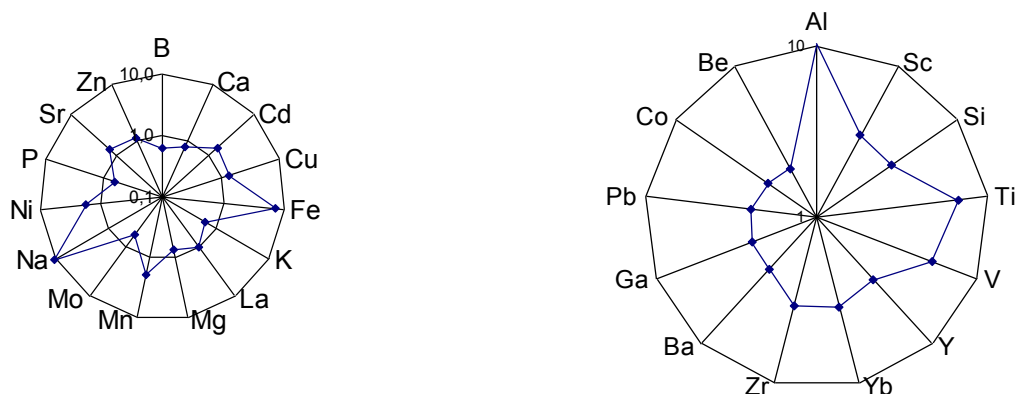


Рис. 3. Коэффициент корневого барьера *Ach. millefolium*

Литература

1. Егорова И.Н. Содержание тяжелых металлов и радионуклидов в сырьевых лекарственных растениях Кемеровской области: Дис. канд. биол. наук. Томск, 2010. 21 с.
2. Арзамасцев А.П., Листов С.А., Чуппин А.В. и др. Антропогенное воздействие на лекарственные растения. М: МЗ СССР, 1990. 106 с.
3. Шапурко В.Н. Ресурсы и экологическое качество лекарственных растений (на примере Брянской области): Дисс. канд. биол. наук. Брянск, 2014. 304 с.
4. Малачевская А.С. О фармакологическом действии тысячелистника // Фармакология и токсикология. 1961. № 6. С. 742.
5. Государственная фармакопея СССР. XI издание. Вып.1. Общие методы анализа. М., 1987. 328 с.
6. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрейя-2000, 1999. 610 с.
7. Айвазян А.Д. Геохимические особенности флоры ландшафтов юго-западного Алтая: Автореф. дисс. канд. географ. наук. М., 1974. 24 с.
8. Ильин В.Б., Сысо А.И., Байдина Н.Л., Конарбаева Г.А., Черевко А.С. Фоновое количество тяжелых металлов в почвах Юга Западной Сибири // Почвоведение. 2003. № 5. С. 550-556.
9. Комаров Б.А. Что известно о тысячелистнике? http://www.treskunov.ru/fitohitodezi/komarov_tsyachelistnik.html
10. Шаталина Н.В. и др. Содержание некоторых биологически активных веществ в траве тысячелистника обыкновенного (*Achillea millefolium*), произрастающего в Красноярском крае // Химия растительного сырья. 2002. № 3. С. 13-16.
11. Егоров И.Н., Т.И., Просяникова О.И., Громов К.Г., Мухамадияров Р.А. Содержание тяжелых металлов в тысячелистнике обыкновенном, произрастающем на территории Кемеровской области // Фундаментальные исследования. 2009. №7. С.80-82.

И.П. Капитальчук, Т.Л. Шешницан
БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ
***Cu, Zn, Mn, Mo* В ПОЧВАХ ДОЛИНЫ ДНЕСТРА: СОСТОЯНИЕ**
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

I. Kapitalchuk, T. Sheshnitsan
BIOGEOCHEMICAL FEATURES OF *Cu, Zn, Mn, Mo* DISTRIBUTION IN
SOILS OF THE DNIESTER VALLEY: CURRENT STATE AND
RESEARCH PROSPECTS

Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко
Тирасполь, Молдова. E-mail: imkapital@mail.ru, sheshnitsan@gmail.com

Аннотация. Приводятся результаты анализа геохимических условий миграции, а также степень изученности и перспективы изучения *Cu, Zn, Mn, Mo* в почвах долины Днестра, которые являются индикаторами элементного статуса геохимических ландшафтов региона.

Abstract. The results of the analysis of geochemical migration conditions, how well *Cu, Zn, Mn, Mo* are studied and the prospects for their study in soils of the Dniester Valley are shown.

Среди биогенных элементов в долине Среднего и Нижнего Днестра особое место занимают *Cu, Zn, Mn* и *Mo* в связи с тем, что в местных ландшафтах они имеют статус индикаторных микроэлементов [1]. Особенность элементов-индикаторов определяется тем, что у них коэффициент биологического поглощения больше коэффициента водной миграции [2, 3], то есть эти элементы активно накапливаются растениями. Микроэлементы *Cu, Zn, Mn* и *Mo* являются незаменимыми в питании растений, животных и человека.

Для всех видов миграции химических элементов определенное значение имеет обмен воды на конкретной территории, который может быть оценен количественно с помощью коэффициента относительной увлажненности K_y , представляющего собой отношение суммы атмосферных осадков к испаряемости [2]. По нашим оценкам коэффициент K_y на территории Молдавии изменяется в пределах от 0,42 до 1,01, что обуславливает формирование двух типов экосистем: умеренно влажных ($K_y = 0,75-1,01$) и умеренно сухих ($K_y = 0,42-0,75$). При этом, в районах со сбалансированным ($K_y \approx 1,0$) атмосферным увлажнением доминируют лесные экосистемы, слабо дефицитное атмосферное увлажнение соотносится с лесостепными экосистемами, а территории, где значение $K_y = 0,42-0,75$, заняты разнотравно-типчаково-ковыльными степями [4, 5]. Типы природных комплексов, сформировавшихся непосредственно в левобережной части долины Среднего и Нижнего Днестра, представлены в таблице. По экологическим условиям эту территорию подразделяют на северную лесостепную (долина Среднего Днестра) и южную степную (долина Нижнего Днестра) [1]. На всей рассматриваемой территории доминируют степные экосистемы. В долине Среднего Днестра они представлены двумя подтипами: богато-разнотравными типчаково-ковыльными ассоциациями и бедно-разнотравными типчаково-ковыльными ассоциациями. Первый подтип степных экосистем занимает 28%, а второй подтип – 35% площади лесостепной части долины. В долине Нижнего Днестра степные экосистемы представлены только вторым подтипом, площадь распространения которого здесь достигает 67%. Зональные лесные экосистемы занимают всего 1,3% территории северного участка долины. В пределах выделенных типов (см. таблицу) пятнами располагаются локальные природные комплексы, такие как солонцы и солончаки, в которых условия миграции элементов существенно отличаются от окружающего фона. В доминирующих на рассматриваемой территории степных почвах микробиологическая и биохимическая трансформация органического вещества, непромывной водный режим и их насыщенность кальцием способствуют не мобилизации и выносу, а связыванию и аккумуляции тяжелых металлов в верхнем гумусовом горизонте [2, 3, 5].

Типы и влагообеспеченность экосистем на территории Приднестровья

Тип экосистемы	Увлажнение (K_y)
<i>Лесные</i> на серых лесных почвах и черноземах оподзоленных	атмосферное ($K_y = 0,69-0,80$)
<i>Лугово-степные</i> на черноземах выщелоченных	атмосферное ($K_y = 0,66-0,69$)
<i>Лугово-степные</i> на лугово-черноземных делювиальных почвах	атмосферное + грунтовое
<i>Степные богато-разнотравные</i> на черноземах типичных	атмосферное ($K_y = 0,63-0,66$)
<i>Степные бедно-разнотравные</i> на черноземах обыкновенных и карбонатных	атмосферное ($K_y < 0,63$)
<i>Лесостепные</i> на дерново-карбонатных почвах	атмосферное и/или грунтовое
<i>Лугово-лесные</i> на аллювиальных луговых зернистых и слоистых почвах	атмосферное + грунтовое
<i>Луговые</i> на аллювиальных луговых почвах	атмосферное + грунтовое
<i>Лугово-болотные</i> на аллювиальных лугово-болотных почвах	атмосферное + грунтовое

Исходя из эссенциальности *Cu*, *Zn*, *Mn* и *Mo* для растений эти микроэлементы активно изучались в Молдавии в 1970–80-е годы, прежде всего, в агрохимическом аспекте [6–8], а для *Cu*, *Zn*, *Mn* выполнено также биогеохимическое районирование [9]. Приведем некоторые особенности распространения *Cu*, *Zn*, *Mn* и *Mo* в почвах Молдавии в целом и долины Днестра, выявленные на основе научных публикаций и собственных данных.

Медь – один из наименее подвижных тяжёлых металлов в почвах, поскольку она прочно связывается с глинистыми частицами, гидроксидами железа и марганца, а также органическим веществом [10]. Содержание меди в почвообразующих породах Молдавии составляет 2–34 мг/кг, при среднем значении 22 мг/кг [8]. В почвообразовательном процессе *Cu* ведёт себя как несомненный элемент биогенной аккумуляции, участвует в формировании главных генетических горизонтов почв, дифференцируясь в их пределах. В почвах Молдавии по сравнению с почвообразующими породами количество *Cu* как правило возрастает, варьируя в пределах 2–400 мг/кг, при среднем 32 мг/кг [8]. Ее содержание распределено в профиле аналогично гумусу, при этом между этими показателями существует тесная корреляция [6, 7]. В долине Днестра валовое количество *Cu* изменяется от 12,77 до 73,01 мг/кг при среднем содержании микроэлемента $31,65 \pm 14,98$ мг/кг. При этом относительно низким содержанием *Cu* отличаются чернозем типичный ($22,26 \pm 7,06$ мг/кг) и серая лесная почва (26,32 мг/кг), наиболее высоким – чернозем выщелоченный ($40,81 \pm 25,50$ мг/кг). Средние значения валового содержания меди в черноземах обыкновенном, карбонатном и южном находятся в диапазоне 32,51–36,39 мг/кг [11]. Запасы подвижных форм *Cu* в почвах Молдавии, переходящих в ацетатно-аммонийный раствор ($pH = 4,8$), составляет в среднем 1,77% от её валового содержания (0,60 мг/кг), в долине Днестра – от 0,2 до 0,7 мг/кг на террасах и водоразделах до более 1 мг/кг в пойме [6]. При смыве гумусово-аккумулятивного горизонта медь теряется в значительных количествах: в черноземах слабосмытых – до 11 %, среднесмытых – до 32%, сильносмытых – до 60% от ее количества в несмытых почвах [12].

Цинк также как и медь относится к элементам биогенной аккумуляции. Его концентрация в почвообразующих породах Молдавии колеблется от 5–162 мг/кг, при среднем значении 65 мг/кг, а в почвах – от 10 до 166 мг/кг, при среднем значении 71 мг/кг [8]. В долине Днестра содержание *Zn* в среднем составляет 56,7 мг/кг, варьируя от 34 до 74 мг/кг. При этом концентрация *Zn* находится в диапазоне значений для: чернозема

выщелоченного – 52–74 мг/кг, чернозема типичного – 44–74 мг/кг, чернозема обыкновенного – 34–54 мг/кг, чернозема карбонатного – 50–74 мг/кг, чернозема южного – 61 мг/кг, серой лесной почвы – 67 мг/кг [13]. В черноземах *Zn* распределяется сравнительно равномерно по профилю, аккумуляция в верхнем горизонте незначительна. Он равномерно распределяется и в пойменных почвах [12]. Гуминовые кислоты прочно сорбируют *Zn*, что определяет его малую подвижность в черноземах. Количество подвижного *Zn*, переходящего в ацетатно-аммонийный буфер, в почвах Молдавии колеблется от следов до 3,37 мг/кг при среднем значении 0,75 мг/кг, что составляет 1,5–2,5% от валового. Наличие подвижных его форм, как и валовых, коррелирует с запасами гумуса в почве, при этом, корреляционная зависимость между ними, как правило, отрицательная [7]. В гумусово-аккумулятивном горизонте количество *Zn* в среднем на 10–35% выше, чем в почвообразующей породе. При смыве этого горизонта потери *Zn* в слабосмытых чернозёмах карбонатных составляют 17%, среднесмытых – 20%, а сильносмытых – до 30% от его количества в полнопрофильных почвах [12].

Марганец в почвообразующих породах Молдавии варьирует в пределах от 180 до 900 мг/кг, при среднем значении 610 мг/кг [8]. Диапазон колебаний валового *Mn* для почв Молдавии – от 100 до 1550 мг/кг, а для почв долины Днестра – от 550–900 мг/кг на террасах и склонах водоразделов до 900–1250 мг/кг в пойме [7]. По данным наших исследований почв днестровской долины количество *Mn* в почвенных образцах изменялось от 446 до 1460 мг/кг при среднем значении 678 ± 209 мг/кг. Распределение этого элемента по почвенному профилю оказалось неоднородным с максимальной аккумуляцией в верхнем 40-сантиметровом слое почвы. Среднее количество марганца, переходящего в ацетатно-аммонийный раствор ($pH=4,8$), составляет 9,56 мг/кг почвы, или 1,43% от валового. Положительно сказываются на закреплении марганца почвой слабощелочная среда ($pH=7-8$) и недостаточная влагообеспеченность [6]. В эродированных черноземах отмечен значительный вынос марганца: в слабосмытом карбонатном чернозёме содержание марганца уменьшается на 23%, в сильносмытом – до 35% от его содержания в полнопрофильном чернозёме [12].

Молибден. Концентрация *Mo* в почвообразующих породах Молдовы варьирует от 0,8–5,7 мг/кг, при среднем значении 3,1 мг/кг [5]. Содержание *Mo* в почвах Молдавии находится в пределах 0,9–4,8 мг/кг, при среднем значении 3,0 мг/кг [8]. В почвах долины Днестра запасы элемента составляют в среднем от 2,4 до 3,2 мг/кг. Аккумуляция *Mo* проявляется слабо, обогащение гумусовых горизонтов происходит чаще в северных подтипах черноземов, а породы – в южных [7]. По содержанию валовых форм элемента наиболее богаты *Mo* карбонатные чернозёмы, затем следуют типичные чернозёмы – обыкновенные чернозёмы – пойменные почвы – серые лесные почвы [8]. В профиле черноземов *Mo* распределен равномерно, часто наблюдается накопление его в переходных горизонтах [10]. Нейтральная и слабощелочная реакции степных почв, насыщенных кальцием, способствуют повышению подвижности *Mo*, его доступности для растений и, следовательно, создают благоприятные условия для аккумуляции. С другой стороны, высокое содержание органических веществ, активно сорбирующих *Mo*, препятствуют этому процессу. В щелочную вытяжку переходит 3–10% от валового содержания элемента в почвах [7]. Эрозионные процессы изменяют содержание *Mo* в почвах не так значительно как *Zn* и *Cu*: его содержание уменьшается на 8% в слабосмытых чернозёмах и до 21% – в среднесмытых [8].

Таким образом, в степных условиях долины Днестра при недостатке влаги, нейтральной и слабощелочной реакции черноземных почв подвижность металлов ограничена, и они накапливаются в верхних горизонтах почв. В таких условиях наиболее подвижным оказывается *Mo*, менее подвижны *Zn*, *Cu* и *Mn*. В 1970–80-е годы достаточно полно было изучено содержание *Cu*, *Zn*, *Mn* и *Mo* в различных типах и подтипах почв, общие вопросы их миграции, пространственное распределение на территории

Днестровско-Прутского междуречья Молдавии. Среди типов миграции основное внимание уделялось изучению биогенной миграции и механическому выносу этих элементов из почв водоразделов и склонов в процессе ускоренной эрозии. С увеличением степени смывности почв сильно уменьшается содержание *Cu* и *Zn*, отчасти и *Mn*, несколько меньше – *Mo*. Особенности водной миграции недостаточно изучены. Менее изучены эти микроэлементы на территории Приднестровья. Кроме того за последние 25 лет геохимическая обстановка на рассматриваемой территории существенно изменилась за счет кардинальной перестройки сельскохозяйственного производства. В связи с этим необходима организация системных биогеохимических исследований, как в долине Днестра, так и на территории Молдавии в целом.

Литература

1. Атлас Молдавской ССР. – М.: ГУ ГИК, 1978. – 132 с.
2. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. – М.: «Академия», 2003. – 342 с.
3. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. Изд. 2. Учеб. пособие для студентов географ. и геолог. специальностей ун-тов. – М.: Высш. шк., 1975. – 342 с.
4. Капитальчук И.П. Модельная оценка дифференциации экологических факторов на территории Молдовы // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: ОДАБА, 2009. – Вип. №36. – С. 194–200.
5. Капитальчук М.В., Капитальчук И.П. Особенности биогеохимии металлов в гидроклиматических условиях Молдавии // Акад. Е.К. Федорову – 100 лет. Сб. научных ст. – Бендеры: Есо-TIRAS, 2010. – С. 115–118.
6. Тома С.И. Микроэлементы в полеводстве Молдавии.–Кишинёв: Штиинца,1973.–198 с.
7. Тома С.И., Рабинович И.З., Велисар С.Г. Микроэлементы и урожай. – Кишинев: Штиинца, 1980. – 172 с.
8. Кирилук В.П. Микроэлементы в компонентах биосферы Молдовы. – Кишинёв: Pontos, 2006. – 156 с.
9. Бумбу Я.В. Биогеохимическое районирование Молдавии // Биогеохимическое районирование и геохимическая экология. Труды Биогеохимической лаборатории. Т. 19. – М.: Наука, 1981. – С. 129–148.
10. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. – М.: Наука, 1985. – 260 с.
11. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Измайлова Д., Богдевич О. Содержание меди в некоторых компонентах экосистем долины Среднего и Нижнего Днестра // Noosfera, 2009. – № 2. – С. 58–63.
12. Почвы Молдавии. Т.1. – Кишинев: Штиинца, 1984. – 351 с.
13. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Гришина Т.Л. Цинк в компонентах окружающей среды Молдавии // Актуальні проблеми дослідження довкілля: Матеріалами V Міжнар. наук. конф. – Т. 2. – Суми: СумДПУ, 2013. – С. 285–290.

Г.С. Макунина
ПРОБЛЕМА РЕКУЛЬТИВАЦИИ И ФИТОМЕЛИОРАЦИИ
КАРАБАШСКОЙ ТЕХНОГЕННОЙ АНОМАЛИИ

G.S. Makunina
ON RECLAMATION AND PHYTOAMELIORATION OF THE
KARABASH TECHNOGENIC ANOMALY

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

E-mail: gmakunina@yandex.ru

Аннотация. Названы природные и техногенные факторы, определившие как неизбежность формирования техногенной аномалии, так и невозможность проведения рекультивации и фитомелиорации этой территории. Губительное влияние пылегазовых эмиссий на экосистемы показано на примере накопления в почвах мышьяка, кадмия и сурьмы.

Abstract. Both natural and technogenic factors were identified that inevitably contributed to the formation of the technogenic anomaly but made the reclamation and phytomelioration of this territory impossible. The disastrous impact of gaseous and particulate emissions on the ecosystems is exemplified by arsenic, cadmium and antimony accumulation in soils.

Введение. Карабашская техногенная аномалия (КТА) получила широкую известность, во-первых, благодаря своим богатейшим в недавнем прошлом месторождениям рудного и россыпного золота [1], а также медноколчеданных руд, компактно расположенных на небольшой территории [2], и, во-вторых, из-за сложившихся невыносимых экологических условий, в которых вынуждено проживать местное население. Причина экологического неблагополучия – сосредоточение производства и населения в котловине, замкнутой с востока субмеридиональным хребтом Карабаш (588,5-611,9 м абс. высоты, 190 м относительной высоты) и окруженной с запада низко грядовым рельефом (443,8-504,8 м). Орографические особенности территории обусловили на ней горно-котловинный тип местной атмосферной циркуляции, предопределившей высокую степень техногенного загрязнения окружающей среды. Подобная экологическая ситуация усугубляет здоровье населения и остро ставит проблему рекультивации и фитомелиорации окружающих сельтербу горных склонов. Экологическую опасность для населения усиливают также расположенные к северо-востоку от КТА ядерные научно-производственные кластеры: Кыштым, Озерск, Снежинск, Маяк. Другой вопрос – возможность решения этой проблемы в современной геоэкологической обстановке.

В работе нами рассматривается проблема загрязнения почв Карабашской техногенной аномалии элементами повышенной экологической опасности – мышьяком (As), кадмием (Cd) и сурьмой (Sb), поступающих в окружающую среду с поллютантами медеплавильного комбината, а также возможность решения проблемы рекультивации и фитомелиорации этой горнопромышленной территории.

Объекты и методы исследования. Исследования проводились нами на территории КТА и на участке условно геохимического фона с сохранившимся почвенно-растительным покровом горной южной тайги. КТА сформировалась на северном продолжении субмеридионального Ильменского хребта, протянувшегося к северу от города Миасс (Челябинская область). КТА включает город Карабаш и его ближайшие окрестности с техногенно нарушенными экосистемами. Общая площадь КТА охватывает около 70 км². Она выделяется на фоне горной южной тайги ареалом бедленда (ок. 28 км²) с его разрушенными до делювия и коренных пород экосистемами и окруженного на западе и юге экосистемой мертвopoкpовного редкостойного березняка. Селитьба в городе Карабаш изначально формировалась по производственному принципу, то есть вплотную к горнодобывающему и горнопромышленному кластерам и только в 1990-х годах

отдельными кварталами «шагнувшая» в зону мертвопокровного березняка, почву которого на поверхности покрывает 2-5-сантиметровый слой техногенной пыли с примесью органики и почвенного мелкозема (техногенно-гумусовый горизонт TA_1), глубже переходящий в иллювиально-метаморфический горизонт неполноразвитой бурой горно-лесной почвы.

Источниками техногенного загрязнения среды на данной территории являются Карабашские месторождения рудного и россыпного золота и медного колчедана, а также золотоочистительное и горнометаллургическое производства. Производственный кластер занимает Соймоновскую котловину. Хребет Карабаш известен на Южном Урале как месторождение «Золотая гора», которое обрабатывалось с 1902 по 1947 гг. [1]. Севернее медеплавильного комбината находится медноколчеданное месторождение, шахта и керносклады которого функционировали до начала 1990-х гг.

Рудное золото добывалось в штреках, проложенных в хребте Карабаш, общая их длина составляет примерно два километра. По нашим наблюдениям, выходы верхнего штрека расположены на противоположных склонах предположительно в 20-ти метрах ниже вершины высоты 588,5 м. От выходов штрека до подножий хребта были проложены траншеи глубиной до двух метров. Полагаем, что они имели производственное назначение, может быть, для сброса глыб «золотоносной» породы. Отметим, что кроме «золоторудного» загрязнения среды мышьяком хребет Карабаш, в силу особенностей атмосферной циркуляции и выступающий как орографический барьер, «принимал» большую часть техногенных металлов с эмиссиями медеплавильного комбината. Состав сухих выпадений из эмиссий изучался нами установкой липких стекол на наветренном склоне хребта Карабаш и в дальнейшем изучался под электронным микроскопом. На стеклах были определены тонкораспыленные сульфиды и частицы их кристаллов, а также тонкие обломки силикатных пород и оплавленного кварца.

Уничтожение лесных древостоев (сосна, береза) на наветренном склоне в процессе освоения золоторудного месторождения и в результате воздействия поллютантов медеплавильного комбината обусловило развитие на нем плоскостной и линейной эрозии, вскрывшей коренные породы в верхней и средней части этого склона, а также частично уничтожившей делювиальный покров в нижней части склона. Развитие мощной дефляции на обезлесенном наветренном склоне хребта Карабаш способствовало формированию на его подветренном (восточном) склоне гумусовидного покрова, мощность которого постепенно увеличивается от вершины вниз по склону до 120-150 см.

Контрольный участок условно геохимического фона расположен южнее города Карабаш на массиве зеленокаменных пород с высотами до 588,5 м и 634,8 м, то есть близкими к высотам хребта Карабаш. Сохранился почвенно-растительный покров, представленный разнотравно-бруснично-вейниковым березово-сосновым лесом на фрагментарных гумусово-аккумулятивных почвах вершин, горно-лесных бурых неполноразвитых почвах в средней части склонов и типичных щебнистых их вариантах у подножий склонов. Аналогичный ему покров был раньше и на хребте Карабаш. Изучение особенностей почвенно-растительного покрова ключевого массива позволило предположить, что после гибели леса на хребте Карабаш эрозией и дефляцией на его склонах был уничтожен почвенно-делювиальный покров мощностью от 25 см в его приводораздельной части до 50 см в средней части склона, и до 80 см у его подножья.

Содержание As, Cd и Sb в пробах почв, пород, мелкозема элювия и элювио-делювия, отобранных на территории КТА, определялось спектральным эмиссионным приближенно-количественным анализом в Бронницкой ГГЭ ИМГРЭ. Порог чувствительности анализа на As и Sb выше их кларков и поэтому этим методом в мелкоземе почв были выявлены только их повышенные и высокие концентрации, на Cd порог чувствительности близок к кларкам.

Результаты исследования и обсуждение. На вершинной поверхности эталонного участка содержания изучаемых элементов в мелкоземе составили: As 200 мг/кг, Cd 0,3

мг/кг, Sb 0,3 мг/кг. Относительно этих показателей по данным спектрального приближенно-количественного анализа рассчитывались коэффициенты их геохимической контрастности (концентрации) в мелкоземе элювия и элювио-делювия, а также в гумусовидном покрове на вершине и склонах хребта Карабаш, испытывающего наибольшее давление эмиссий медеплавильного комбината.

Геохимическая контрастность техногенного накопления металлов на вершине хребта определена для As – 5, Cd – 10 и Sb – 13,3. На наветренном склоне хребта Карабаш их содержание в мелкоземе элювио-делювия меньше, чем на вершине, что можно объяснить действием процессов плоскостной эрозии и дефляции. Напротив, на подветренном склоне за счет дефляции пылевых частиц с наветренного склона аккумуляция этих металлов возрастает.

В верхней части наветренного и подветренного склонов хребта коэффициенты геохимической контрастности этих элементов в мелкозем, относительно их фоновых значений, соответственно равны: для As – 0,5 на наветренном склоне и 2,5 – в гумусовидном покрове подветренного склона; для Cd соответственно 1,6 и 6,3; для Sb соответственно 2,3 и 6,3. Надо отметить, что в привершинной части склонов еще активно поступление этих металлов с поллютантами, которые поддерживают этот уровень концентраций элементов. Однако ниже по склону плоскостная эрозия усиливается, что сразу проявляется в снижении концентрации этих элементов, несмотря на, казалось бы, их латеральный приток. Так, на среднем уровне наветренного склона хребта Карабаш увеличения аккумуляции As, Cd и Sb не произошло. В гумусовидном покрове на среднем уровне подветренного склона концентрации As (Кк 0,5) и Sb (Кк 3,3) снизились вдвое, для Cd они не изменились, то есть латеральный перенос и привнос этих металлов с эоловой пылью как бы «затухают», но в этом случае не исключено влияние активизации на среднем уровне подветренного склона плоскостной эрозии. И, наконец, в мелкозем нижней части наветренного склона хребта Карабаш, где также не обнаружено дальнейшего накопления As и Cd, небольшую аккумуляцию проявляет Sb – Кк 1,6. На нижнем уровне подветренного склона хребта содержания Sb не увеличились: Кк 3,3.

Проблема рекультивации и фитомелиорации хребта Карабаш неразрешима в силу непрекращающегося давления на его склоны факельного, диффузного и латерального техногенного загрязнения, уничтожающего растительный покров, а также активного развития плоскостной эрозии и дефляции. Фитомелиорация мертвопокровного редкостойного березняка на невысоких грядах будет неэффективной из-за усиления задержки сеянными травами техногенной пыли. Ее слой от 2-х до 5-ти см постоянно поддерживается диффузным и периодическими факельными загрязнениями, несмотря на явные следы эрозионного смыва и дефляции.

Заключение. В замкнутой горам котловине от воздействия поллютантов горнометаллургического производства на окружающую среду наибольшая степень их давления проявляется в высокой аккумуляции металлов в мелкозем на вершине орографического барьера, расположенного на пути господствующих ветров, и на подветренном склоне этого барьера.

Закономерности, отмеченные нами в распределении по катене техногенных аккумуляций As, Cd и Sb в мелкозем элювия и элюво-делювия наветренного склона, а также в гумусовидном покрове на подветренном склоне хребта Карабаш показывают, что классическая модель латеральной миграции элементов по катене в условиях отсутствия растительного покрова, уничтоженного техногенными воздействиями, может существенно нарушаться или ослабляться на среднем уровне катены (склона) процессами эрозии и дефляции и, в силу этого, значительно снизить процесс аккумуляции элементов в нижней части склонов.

Ввиду невозможности проведения рекультивации и фитомелиорации в зонах бедленда и мертвопокровного березняка в окрестностях города Карабаш, как и в самом

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации
загрязненных почв антропогенных ландшафтов

городе, но при остро необходимости экологического оздоровления среды, окружающей сельскую и производственный кластер, остается только предусмотреть использование газоочистительных фильтров с высоким КПД в цехах медеплавильного комбината. Однако и при этом экологическая обстановка для проживания населения будет крайне тяжелой из-за невозможности аттрактивной адаптации к разрушенным производством и техногенно загрязненным экосистемам. На этом основании ситуацию с «природным и техногенным блокированием» мероприятий по проведению рекультивации и фитомелиорации в горнопромышленном городе мы рассматриваем как социальную катастрофу урбанизированной среды.

Литература

1. Дегтярев П.Я. Золотодобывающая промышленность Челябинской области // Проблемы географии Урала и сопредельных территорий: Материалы III Всерос. науч.-практич. конф. с междунар. участием, 20-22 мая 2014 г. Челябинск: «Край Ра», 2014. С. 10-21.
2. Макунина Г.С. Геоэкологические особенности Карабашской техногенной аномалии // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2001, № 3. С. 221-226.

А.Н. Нурекенова, А.К. Сапакова
СОДЕРЖАНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В ПОЧВАХ ПОЙМЫ РЕКИ ИРТЫШ В ПРЕДЕЛАХ ВОСТОЧНО-
КАЗАХСТАНСКОЙ ОБЛАСТИ

A.N. Nurekenova, A.K. Sapakova
THE CONTENT OF AVAILABLE FORMS OF HEAVY METALS IN
SOILS OF THE IRTYSH RIVER VALLEY IN EAST KAZAKHSTAN
OBLAST

Государственный университет имени Шакарима города Семей
 Республика Казахстан, ВКО, 071402, г.Семей, ул.Кашагана,1
 E-mail: aigulnig__99@mail.ru, sapakova.aygul@mail.ru

Аннотация. Рассмотрено содержание водорастворимой, обменной и кислоторастворимой форм соединений тяжелых металлов (цинка, меди и кадмия) в почвах поймы реки Иртыш в пределах Восточно-Казахстанской области.

Abstract. The content of water-soluble, exchangeable and acid soluble forms of compounds of heavy metals (zinc, copper and cadmium) in Irtysh river within the East Kazakhstan oblast is discussed.

Поскольку ведущим фактором, определяющим содержание химических элементов в растениях является концентрация элемента в почве, нами были исследованы основные типы почв поймы реки Иртыш в пределах Восточно-Казахстанской области.

Содержание химических элементов в почве зависит от множества факторов, однако формы соединений элементов, а также процессы их трансформации в большей мере обусловлены генезисом почв, физическими и физико-химическими свойствами.

Пойменные почвы относятся к почвам полугидроморфного типа увлажнения. Наиболее существенной чертой генезиса этих почв является то, что почвообразование здесь осложняется периодическим затоплением паводковыми водами и аккумуляцией взмученного материала на поверхности почв или размывом ее. Кроме того, пойменные почвы испытывают воздействие близкозалегающих грунтовых вод. Интенсивность воздействия паводковых и грунтовых вод на пойменные почвы зависит от особенностей мезо- и микрорельефа, а также от степени удаления от основного русла реки [1].

Среди изученных пойменных почв различаются пойменные лесолуговые и пойменные луговые. В зависимости от особенностей почвообразующих пород, режима увлажнения и минерализации грунтовых вод среди пойменных луговых почв можно различать генетические роды обыкновенных, карбонатных, солонцеватых и засоленных. Химические и физико-химические свойства некоторых из перечисленных типов пойменных почв представлены в таблице 1.

Таблица1

Химические и физико-химические свойства пойменных почв.

Показатель	Пойменные лесолуговые, обыкновенные	Пойменные луговые, карбонатные	Пойменные луговые, засоленные
Гумус, %	1,3	3,6	3,4
СО ₂ карбонатов, %	следы	6,6	0,9
рН водной суспензии	7,7	7,9	7,3
Физическая глина<0,001 (% к абс. сухой почве).	8,2	9,4	10,6
Илистая фракция < 0,01 (% к абс. сухой почве).	10,6	20,3	53,1

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

В целом, следует отметить, что почвы, сформированные на песчанно-супесчаных отложениях прируслового аллювия отличаются небольшим по мощности гумусовым горизонтом, отсутствием карбонатов, небольшим количеством легкорастворимых солей, слабокислой реакцией среды (пойменные лесолуговые).

Пойменные почвы, сформированные на слоистых, преимущественно суглинистых, реже глинистых аллювиальных отложениях обладают довольно мощным гумусовым горизонтом. Карбонатные почвы содержат значительное количество карбонатов, засоленные – соответственно повышенное количество легкорастворимых солей. В связи с зарегулированием стока Иртыша и прекращением регулярного затопления Иртышской поймы паводковыми водами, в последние годы, имеет место процесс постепенного засоления и все большего расширения площадей пойменных луговых засоленных почв.

Исключительно важное значение при изучении химических элементов в почве приобретают сведения об их подвижности, то есть способности переходить из состава твердой фазы почвы в жидкую. Становясь мобильными, химические элементы способны переходить в форму, более доступную для поглощения растениями [2]. Совершенно очевидно, что избыточное количество этой формы в почве чревато негативными последствиями: загрязнением растительной продукции и грунтовых вод.

Изучены следующие формы соединений элементов:

1. водорастворимая (экстрагент дистиллированная вода),
2. обменная (ацетатно-аммонийный буфер с рН 4,8),
3. кислоторастворимая (1н.НCl).

В таблице 2 представлены данные по валовому содержанию и содержанию форм соединений химических элементов в почвах поймы реки Иртыш.

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в почвах поймы реки Иртыш

Zn	Cu	Cd
Валовое содержание		
$\frac{92,3 \pm 9,6}{52-198 (51,2)}$	$\frac{26,3 \pm 0,91}{20,5-36,4(16,9)}$	$\frac{1,62 \pm 0,05}{0,92-1,99(14,2)}$
Водорастворимая форма		
$\frac{0,16 \pm 0,02}{0,03-0,45(63,2)}$	$\frac{0,29 \pm 0,04}{0,03-0,7(64,2)}$	$\frac{0,06 \pm 0,01}{0,01-0,16(67,8)}$
Обменная форма		
$\frac{0,33 \pm 0,03}{0,09-0,7(48,3)}$	$\frac{1,4 \pm 0,12}{0,4-2,8(42,5)}$	$\frac{0,16 \pm 0,02}{0,03-0,37(64,3)}$
Кислоторастворимая форма		
$\frac{0,66 \pm 0,08}{0,21-1,6(57,5)}$	$\frac{4,2 \pm 0,36}{1,0-6,9(41,0)}$	$\frac{0,54 \pm 0,05}{0,14-0,93(43,8)}$

Примечание: в числителе – среднее арифметическое и его ошибка (мг/кг) ; в знаменателе – пределы колебаний (мг/кг), в скобках – коэффициент вариации (%).

Валовое содержание химических элементов в почвах поймы Иртыша колеблется в небольших пределах и различие составляет для Zn в 3,8 раза, Cu в 1,8 раза, Cd в 2,2 раза максимальное варьирование выявлено у цинка, минимальное – у кадмия.

Анализируя данные таблицы следует отметить, что содержание водорастворимой формы изученных элементов в целом в почвах поймы колеблется в широких пределах: Zn в 15раз, Cu в 23,3раза, Cd в 16,0 раза. Как видно, максимальное различие характерно для Cu, минимальное – для Zn.

Отмечены довольно высокие показатели коэффициентов вариации для всех элементов (63,2-67,8)%. Максимальное варьирование характерно для Cd.

Содержание изученных элементов в обменной форме в целом в почвах поймы находится в достаточно широких пределах для изученных элементов: Zn в 7,8 раз, Cu в 7,0 раз, Cd в 12,3 раз. Максимальное различие характерно для Cd, минимальное - для Cu.

Содержание кислоторастворимой формы элементов колеблется в почвах поймы Иртыша в достаточно широких пределах, и различие составляет для Zn в 7,6 раза, Cu в 6,9 раза, Cd в 6,6 раза.

Коэффициент вариации для изученных элементов колеблется от 41% (Cu) до 57,5% (Zn).

Выявленные широкие пределы колебаний для большинства элементов во всех формах соединений в почве и узкие пределы колебаний валового содержания элементов объясняются тем, что уровень валового количества элементов определяет гранулометрический и минералогический состав почвообразующих пород, на степень подвижных элементов влияет помимо содержания органического вещества в почве, реакция почвенного раствора (рН среды), окислительно-восстановительные процессы, физико-химические свойства почвы и др.

Как показали данные таблицы 2 содержание, накопление и распределение элементов в изученных почвах разнообразно и не всегда поддается объяснению лишь с точки зрения физических и физико-химических свойств почв, техногенного фактора и структуры почвообразующих пород. И это правильно, если учесть, что немаловажную роль в содержании и накоплении элемента в почве играет присутствие в определенных концентрациях других химических элементов.

Литература

1. Колходжаев М.К., Котин Н.И., Соколов А.А. Почвы Семипалатинской области. – Алма-Ата: Наука, 1968. – 474 с.
2. Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Самонова О.А. Подвижные формы тяжелых металлов в почвах лесостепи среднего Поволжья (опыт многофакторного регрессионного анализа) / Почвоведение. 1995. №6. - С. 705-713.

**В.А. Чаплыгин, Т.М. Минкина, С.С. Манджиева, Л.Ю. Маштыкова,
О.Г. Назаренко, Е.А. Колина**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОСТУПЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В
ЕСТЕСТВЕННУЮ ТРАВЯНИСТУЮ РАСТИТЕЛЬНОСТИ НИЖНЕГО
ДОНА**

**V.A. Chaplygin, T.M. Minkina, S.S. Mandzhieva, L.Yu. Mashtykova,
O.G. Nazarenko, E.A. Kolina**

**REGULARITIES OF TRACE ELEMENTS INTAKE IN NATURAL
GRASSY VEGETATION OF THE LOWER DON**

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, пр. Стачки 194/1, 344090,
+7-988-896-95-53, E-mail: msaglara@mail.ru@mail.ru

Аннотация. Установлено техногенное воздействие Новочеркасской ГРЭС на накопление тяжелых металлов в дикорастущей травянистой растительности. Наблюдается загрязнение растений Ni, Cd, Cr и Pb на расстоянии 5 км от ГРЭС. Изучен фиторемедиационный потенциал различных видов травянистых растений Нижнего Дона.

Abstract. The technogenic impact on the Novocherkassk power station on the accumulation of heavy metals in the wild herbaceous vegetation was determined. There was plant pollution by Ni, Cd, Cr and Pb at a distance of 5 km from the power station. A phytoremediation potential of different types of herbaceous plants was studied.

Введение. Растения являются промежуточным резервуаром, через который металлы переходят из воды, воздуха и, главным образом, почвы в организмы человека и животных. Изучение влияния тяжелых металлов (ТМ) на качество растений приобретает в настоящее время особое значение в связи с загрязнением почвенно-растительного покрова антропогенными выбросами промышленных предприятий. Основным агентом техногенного воздействия на окружающую среду г. Новочеркаска и его пригородов (Ростовская область) являются токсичные выбросы Новочеркасской ГРЭС (НчГРЭС). Цель работы состояла в изучении влияния аэротехногенного загрязнения на накопление Cu, Zn, Pb, Mn, Cd, Ni и Cr травянистой растительностью района НчГРЭС.

Объекты и методы. В качестве объектов исследования были использованы почвы (залежь) и растения территории, прилегающей к НчГРЭС. Мониторинговые площадки были заложены в 2000 году на разном расстоянии (от 1 до 20 км) от НчГРЭС (табл. 1) и приурочены к точкам отбора проб воздуха, производимого в рамках проекта по организации и обустройству санитарно-защитной зоны северного промышленного узла г. Новочеркаска, а также с учетом различных направлений распространения выбросов. В соответствии с розой ветров по линии «генерального направления» отбирались образцы почв и растений мониторинговых площадок № 4, № 8, № 9, № 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.

Растительный покров данной территории является переходным от типчаково-разнотравно-ковыльных степей к типчаково-ковыльно-злаковым [1]. Основная часть растительности мониторинговых площадок представлена семействами Астровые (*Asteraceae*) и Мятликовые (*Poaceae*): амброзия полыннолистная (*Ambrosia artemisiifolia* L.), полынь австрийская (*Artemisia austriaca* Pall. ex Wild.), тысячелистник благородный (*Achillea nobilis* L.), цикорий обыкновенный (*Cichorium intybus* L.), пижма обыкновенная (*Tanacetum vulgare* L.), пырей ползучий (*Elytrigia repens* (L.) Nevski.). Отбор образцов растений проводился ежегодно в течение 13 лет во второй декаде июня в период массового цветения. Одновременно с растениями отбирались и почвенные образцы.

Общее содержание ТМ в почве определялось ренген-флюоресцентным методом.

Подвижные формы соединений ТМ в почвах извлекались ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН = 4,8 (ААБ) [2]. В полученных фильтратах определяли ТМ методом атомно-адсорбционной спектрофотометрии (ААС). Минерализацию проб растений проводили методом сухого озоления по ГОСТ 26657-85 с последующим определением на ААС [2].

Результаты исследований. Участки, находящиеся на расстоянии 5 км от НчГРЭС в северо-западном направлении и близлежащие к ним, имеют превышение общего содержания Cu, Cr, Zn, Cd и Pb над ПДК (табл. 1). Содержание ТМ в почвах и растениях убывает в направлении от источника выбросов к периферии ореола. Концентрация ТМ на самых отдаленных от источника эмиссии площадках соответствует их фоновому уровню.

Таблица 1

Содержание ТМ в надземной части изучаемых видов дикорастущих травянистых растений на территории, прилегающей к НчГРЭС, мг/кг (среднее за 2000-2012 гг.)

№ площадки	Направление и расстояние от источника, км	Mn	Zn	Cr	Cu	Pb	Ni	Cd
1	1,0 СВ	37	44	17	7	8	3	0,8
2	3,0 ЮЗ	42	48	7	11	4	3	0,5
3	2,7 ЮЗ	35	32	6	4	6	2	0,2
4	1,6 СЗ	53	80	36	11	14	3	1,3
5	1,2 СЗ	58	64	15	15	9	4	1,2
6	2,0 СЗ	40	34	17	11	8	3	0,4
7	1,5 С	60	43	2	6	6	3	0,5
8	5,0 СЗ	29	54	12	8	4	2	0,3
9	15,0 СЗ	33	28	10	3	4	2	0,2
10	20,0 СЗ	32	26	30	8	12	2	0,2
11	1,0 ЮВ	18	49	3	8	5	2	0,1
12	1,1 Ю	9	29	11	15	11	4	0,1
НСР _{0,95}		4,5	3,0	0,5	1,6	1,3	0,4	0,06
МДУ для кормовых трав [3]		-	50	0,5	30	5	3	0,3

Примечание: полужирным шрифтом выделено превышение МДУ

По величине абсолютного содержания в дикорастущей травянистой растительности ТМ располагаются в следующем порядке: Zn>Mn>Cr>Cu>Pb>Ni>Cd. Наблюдается зависимость поглощения элементов растениями от степени техногенной нагрузки и от свойств почвы. Превышение максимального допустимого уровня (МДУ) Pb, Cd и Ni для кормов обнаруживается в растениях на площадках № 4, № 5 и № 6 (табл. 1), наиболее близко расположенных от источника выбросов по линии преобладающего направления ветра. Содержание Cd в растениях мониторинговых площадок № 4 и № 5 более, чем в 4 раза превышает МДУ. Содержание Cr в растениях всех мониторинговых площадок выше МДУ для кормов в 48,0 – 72,4 раза. Это связано с высоким региональным фоновым уровнем металла в почвах Ростовской области [4].

По мере удаления от источника выбросов содержание ТМ в растениях постепенно уменьшается. Различия в содержании ТМ в растениях, произрастающих в условиях минимального и максимального загрязнения, составляют для Cr – 15 раз, Cd – 7 раз, Cu – 5 раз, Ni и Pb – 3 раза, Mn и Zn – 2 раза. Содержание изучаемых ТМ на наиболее отдаленных от НчГРЭС площадках не превышает их МДУ для кормовых трав. Количество Zn, как и Cu, в травостое площадок № 9 и № 10 соответствует нижней пороговой концентрации этих металлов в кормовых травах.

Сходные закономерности с содержанием ТМ в растениях отмечены и для почв

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации
загрязненных почв антропогенных ландшафтов

мониторинговых площадок. Связь между аккумуляцией ТМ в растениях и содержанием их подвижных форм в почве характеризовалась как средняя и высокая (табл. 2). Величины коэффициента корреляции, связанные с общим содержанием металлов в почве оценивались как средние и слабые.

Таблица 2

Коэффициенты корреляции между содержанием ТМ в дикорастущих травянистых растениях и почвах территории исследования

Содержание металлов в почве/растениях	Mn	Zn	Cr	Cu	Pb	Ni	Cd
Общее содержание	0,49±0,0 9	0,62±0,0 5	0,32±0,0 6	0,52±0,0 9	0,52±0,1 2	0,54±0,0 4	0,77±0,0 7
Обменные формы	0,57±0,0 8	0,84±0,0 8	0,58±0,1 1	0,62±0,1 1	0,70±0,0 8	0,77±0,1 3	0,87±0,1 0

С учетом содержания подвижных форм ТМ в почве рассчитан коэффициент накопления (КН) как отношение содержания ТМ в растении к содержанию его подвижных форм в почве [5] (табл. 3).

Таблица 3

Коэффициент накопления подвижных форм ТМ дикорастущими травянистыми растениями

№ площад ки	Направление и расстояние от источника, км	Mn	Zn	Cr	Cu	Pb	Ni	Cd
1	1,0 СВ	1,6	4,1	5,0	2,9	2,3	1,4	26,7
2	3,0 ЮЗ	1,4	4,1	2,9	3,1	2,0	1,9	16,7
3	2,7 ЮЗ	1,9	6,9	3,3	2,3	3,1	1,8	10,0
4	1,6 СЗ	0,8	4,8	5,3	2,3	2,1	1,0	7,7
5	1,2 СЗ	0,8	2,6	2,1	4,1	1,4	1,3	6,3
6	2,0 СЗ	0,8	2,7	3,3	2,8	1,6	1,2	2,7
7	1,5 С	1,9	7,8	0,6	5,3	1,6	1,8	12,5
8	5,0 СЗ	1,3	3,8	4,6	2,5	1,4	1,5	15,0
9	15,0 СЗ	2,6	13,1	5,5	3,2	4,2	2,4	20,0
10	20,0 СЗ	2,9	18,4	16,7	11,7	3,9	1,7	20,0
11	1,0 ЮВ	0,4	28,8	1,6	13,3	3,2	2,0	5,0
12	1,1 Ю	0,3	11,9	6,1	12,1	7,9	4,0	2,0

Примечание: полужирным выделены площадки генерального направления и прилегающая к нему площадка № 5

Установлена обратная закономерность в изменении величин КН от уровня техногенной нагрузки. Это, возможно, объясняется тем, что при загрязнении значительно возрастает доля подвижных форм в общем содержании, а также с проявлением защитных механизмов растений при увеличении подвижности ТМ в почве. Последовательность по величине КН исследуемой травянистой растительности:

$Cd > Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > Mn$

Дикорастущая травянистая растительность имеет самыми высокие величины КН по отношению к Cd и наименьшие к Mn.

Следует отметить, что не всегда наблюдается четкая закономерность в изменении величин КН в зависимости от уровня антропогенной нагрузки. Возможно, что в накоплении ТМ надземной частью растений важную роль играют адсорбированных из атмосферы соединения ТМ.

Таким образом, выявлена зависимость накопления ТМ в дикорастущей травянистой растительности от ее расположения по отношению к источнику эмиссии, свойств почв и подвижности ТМ в почвах. В растениях, произрастающих вблизи НчГРЭС, установлено повышенное содержание всех исследуемых элементов и загрязнение Pb, Cd, Cr и Ni. Основная часть превышений МДУ по данным ТМ приходится на площадки северо-западного направления.

Работа поддержана грантами Министерства образования и науки № 5.885.2014/К, РФФИ № 14-05-00586 А, Грантом Президента РФ № МК-6448.2014.4.

Литература

1. Пашков Г.Д., Зозулин Г.М. Растительность. Природные условия и естественные ресурсы. Ростов-на-Дону, 1986. С. 259-285.
2. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М.: ЦИНАО, 1992. 61 с.
3. Временные максимально допустимые уровни (МДУ) некоторых химических элементов госсипола в кормах сельскохозяйственных животных. Утвержден Главным Управлением ветеринарии Министерства сельского хозяйства РФ, 1991.
4. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Манджиева С.С., Назаренко О.Г., Бурачевская М.В., Антоненко Е.М. Фракционно-групповой состав Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов (район Новочеркасской ГРЭС). Почвоведение. 2013. № 4. С. 414-425.
5. Брукс Р.Р. Биологические методы поисков полезных ископаемых. М., 1996. 201 с.

В.М. Дженбаев, Т.Н. Жумалиев
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА
УРАНОВОЙ ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННОЙ ПРОВИНЦИИ МИН-КУШ

В.М. Dzhenbaev, T.N. Zhumaliev
CURRENT STATE OF SOIL COVER OF THE URANIUM NATURAL
AND MAN-MADE PROVINCE MIN-KUSH

Биолого-почвенный институт Национальной академии наук Кыргызской Республики,
720071, Кыргызская Республика, г. Бишкек, пр. Чуй, 265
Тел. 996 312 392068, Факс – 996 312 391947, E-Mail: kg.bek.bm@bk.ru

Аннотация. Почвенный покров территории урановой техногенной провинции Мин-Куш и прилегающих территорий представлен светло- и темно-каштановыми горными почвами с различной мощностью мелкозема и степенью эрозии. Почвы имеют щелочную или слабощелочную реакцию, и Zn, Cr, Ni, Co, Cd неактивны и сконцентрированы в гумусовом слое или карбонатном горизонте. Захороненные отходы в природной и техногенной провинции имеют наибольшее влияние на загрязнение почвы. В почвах под их воздействием накапливается свинец (120 мг/кг сухого вещества). Следует отметить хрупкость горных почв, которые отличаются малой мощностью (от 20 до 50 см), и нарушение экологического равновесия в горах ведет к непредсказуемым последствиям на прилегающей территории.

Abstract. The soil cover from the surveyed area in the uranium technogenic province of Min-Kush and adjacent territories is represented by mountain light and dark chestnut soils with different thickness of fine-earth layer and erosion. The soils has alkaline or slightly alkaline reaction; Zn, Cr, Ni, Co, Cd are inactive and concentrated in the humus layer or carbonate horizon. Tailings in the natural and man-made province have the greatest impact on soil pollution: the soil accumulates lead (120 mg/kg dry matter) that provides migration of this element to the adjacent area. Mountain soil sub-regions of the biosphere are fragile and of low thickness (20 to 50 cm). Ecological imbalance in the mountains can cause unpredictable consequences (e.g. natural and man-made disasters) at a contiguous territory.

Введение. Самыми серьезными проблемами последнего десятилетия являются аридизация, деградация, засоление, загрязнение почв, ландшафтов, целых районов. Возникновение их обусловлено не только изменениями климата и другими факторами, определяющими сложившуюся экологическую обстановку, но и нерациональным использованием, неумелой эксплуатацией водных и земельных ресурсов, т.е. неправильным воздействием на природу.

Природа Кыргызстана весьма чувствительна к антропогенному влиянию, что связано с горным характером рельефа ее территории, т.е. горная часть ее составляет более 90% от общей площади республики. Горный рельеф обуславливает возникновение и развитие почвенной эрозии. Пестрые климатические и орографические условия Тянь-Шаня и Памиро-Алая создали зоны, начиная от полупустынных степей с жарким засушливым климатом до высокогорий с почвами разной степени смытости и намытости. Формирование почвенного покрова в этих горных системах проходило как под влиянием общеизвестных факторов почвообразования, установленных русским почвоведом В. В. Докучаевым, так и под действием эрозионных процессов, протекающих как в геологическом, так и в антропогенном порядке [2, 4, 9].

В горных странах, особенно в относительно молодых Тянь-Шане и Памиро-Алае, не всегда прослеживаются определенные закономерности формирования и распределения почвенного покрова. Это связано с пестротой условий на разных высотах (от 500 до 7500 м над уровнем моря), с крутизной склонов (от 0° до 70-80°) и других факторов почвообразования. В использовании природы гор в республике необходимо помнить о хрупкости почвенного покрова, который отличается малой мощностью (от 20 до 50 см). Поэтому нарушение экологического равновесия в горах ведет к непредсказуемым последствиям на прилегающей территории [4].

Большие абсолютные высоты, крутые склоны гор служат факторами активизации экзогенных процессов, особенно здесь опасны сели, оползни. Климатические факторы и

условия склонового стока поверхностных вод, характер осадков также имеют немаловажное значение в зарождении оползней, что часто проявляется в Ошской и Джалал-Абадской областях республики. С развитием горнодобывающей промышленности в последнее годы в республике усиливаются экзогенные процессы, из-за которых происходит удаление сформированных почвенных горизонтов. В связи с этим нами поставлена цель – изучить состояние почвенного покрова урановой природно-техногенной провинции Мин-Куш.

Материалы и методы исследования. Ураново-техногенный участок Мин-Куш расположен в Джумгалском районе Нарынской области, на высоте 2100-2940 м над уровнем моря. Летом температура воздуха поднимается до 25°C, зимы холодные, снежный покров сохраняется 180-200 дней в году.

Проводилось комплексное обследование исследуемых территорий согласно методологии почвоведения, экологии и биогеохимического изучения различных таксонов биосферы. Отбор проб проводили в соответствии со стандартами, учитывающими структуру почвы и неоднородность почвенного покрова. Почвенное обследование и отбор почвенных образцов проводились весной и осенью 2012 и 2013 гг. согласно «Методическому указанию по мониторингу земель сельскохозяйственного назначения Кыргызской Республики», и ГОСТ 17.4.3.01- 83 «Общие требования к отбору проб почвы» [1, 3, 4]. Общий анализ почв выполнен известными методами в почвоведении методами в лаборатории Республиканской почвенно-агрохимической станции. Определение химических элементов в почве проведено в лаборатории биогеохимии и радиоэкологии БПИ НАН КР с использованием атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915, а также в Центральной лаборатории при государственном агентстве по геологии и минеральным ресурсам при Правительстве Кыргызской Республики.

Почвенные образцы отбирали на следующих участках: в пределах и вблизи хвостохранилища Туяк-Суу, точки №7, 8, 12; в пределах и вблизи хвостохранилища Талды-Булак, точки № 9, 10, 11; территория пос. Мин-Куш, точки №3,4; участки вдоль дороги пос. Мин-Куш и реки Туяк-Суу, точки № 1, 2, 5, 6.

Результаты исследований. На территории урановой природно-техногенной провинции Мин-Куш расположено 4 хвостохранилища (Туяк-Суу, Талды-Булак, Как и Дальнее) с радиоактивными материалами объемом 1,15 тыс. м³, площадью 196,5 тыс.м². В целом хвостохранилища представляют собой плоские участки территории, расположенные на склонах крутизной до 25-40° между гор. Рудный комплекс эксплуатировался с 1963 по 1969 гг. После закрытия уранового производства все хвостохранилища и использованное оборудование были законсервированы.

В настоящее время из-за несвоевременного проведения ремонтных работ и обслуживания происходит разрушение защитных сооружений и отдельных участков поверхности. Потенциально опасными являются хвостохранилища “Туяк-Суу” и “Талды-Булак”, которые включены в реестр Министерства чрезвычайных ситуаций Кыргызской Республики.

Хвостохранилище «Туяк-Суу» расположено в русле одноименной реки. Общий объем намывных хвостов – 450 тыс. м³, площадь их – 3,2 га. По результатам радиометрической съемки, мощность экспозиционной дозы на поверхности хвостохранилища – 25-35 мкР/час, локально – 150 мкР/час. Общая активность нуклидов в захороненном хвостовом материале – 1555 Кюри. Для пропуска реки построен железобетонный обводной канал. В настоящее время часть железобетонных конструкций обводного канала разрушена, произошла неравномерная осадка поверхности хвостохранилища, образовались локальные замкнутые повреждения, не обеспечивающие сток поверхностных вод: защитное покрытие местами нарушено раскопками, ограждения и запрещающие знаки разрушены. Хвостохранилище расположено в зоне, подверженной селям. Возможно нарушение системы отвода воды и разрушение хвостохранилища с выносом хвостового материала в реки Кокомерен и Нарын,

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

далее – в Токтогульское водохранилище и Ферганскую долину. Произошло движение древнего оползня с угрозой перекрытия реки Туяк-Суу и разрушения части дороги к хвостохранилищу.

Почвенный покров исследуемой провинции представлен следующими почвами: горными светло-каштановыми и темно-каштановыми. Почвообразующими породами горных светло-каштановых почв служат неоднородные пролювиально-делювиальные отложения. Морфологически светло-каштановые почвы характеризуются серо-бурой или буровато-темно-серой окраской гумусового горизонта; слабо выраженной дифференциацией почвенного профиля; хрящевато-щебнистостью и слабо выраженной комковато-пороховатой или комковато-зернисто-пороховатой структурой; по механическому составу эти почвы в большинстве случаев легко- и среднесуглинистые; среди фракций преобладают средний и мелкий песок, а также крупные пылеватые частицы, маломощные, местами недоразвитые [4].

Средняя часть почвенного профиля отличается некоторой уплотненностью и за счет накопления карбонатов имеет буровато-палево-серый цвет. Результаты почвенно-агрохимических анализов почв представлены в табл. 1.

Таблица 1

Почвенно-агрохимические показатели исследуемых почв

№ разреза отбора почв	Глубина, см	Гумус, %	pH	Емкость поглощ., мг-экв на 100 г почвы	Общий N, %	Валовый P, %	Валовый K, %
1	0-30	4,99	7,20	18,0	0,16	0,20	1,82
2	0-10	9,93	7,80	22,0	0,26	0,22	1,90
3	0-25	6,76	8,40	20,0	0,18	0,26	2,0
	25-50	3,74	7,20	14,6	0,12	0,25	2,25
4	0-25	3,43	8,20	15,0	0,17	0,17	1,85
5	0-25	4,05	7,80	13,0	0,10	0,22	1,50
	25-50	2,18	7,40	18,4	0,20	0,25	1,80
6	0-25	9,95	8,40	22,0	0,24	0,19	2,40
7	0-20	1,25	8,40	8,00	0,08	0,14	1,45
8	0-25	9,20	7,80	26,0	0,26	0,22	2,00
9	0-20	2,60	8,20	12,0	0,10	0,09	1,17

Содержание гумуса (табл. 1) в слое 0-20 см колеблется в пределах 1,25-9,95%; общего азота – 0,16-0,24%; фосфора – 0,19-0,20% и калия – 1,82-2,40%; в слое 20-50 см гумуса – 3,74-4,05%; общего азота – 0,12-0,20%; фосфора – 0,25-0,26% и калия 1,80-2,25%. Реакция почвенного раствора слабощелочная и щелочная – 7,20-8,40. Карбонаты в исследуемых почвах сильно заметны в точках № 7, 8. Емкость поглощения составляет 12-26 мг-экв на 100 г почвы. Самое низкое содержание гумуса отмечено в слое 0-20 см в точке №7 – 1,25%, а высокое – 9,95% (точка № 6).

Важно отметить, что фоновое содержание тяжелых металлов в почвах зависит от их содержания в почвообразующей породе и от механического состава (от содержания физической глины <0,01 мм), от кислотности почв, которая приводит к увеличению подвижности тяжелых металлов и повышению их выноса растениями. Также на поведение тяжелых металлов в почвах оказывают влияние органическое вещество, глинистые минералы, оксиды, гидроксиды Fe, Mn, Si, Al, которые меняются от условий почвообразования [4, 5, 6].

Наименьшие количества всех исследуемых тяжелых металлов обнаружены в фоновой светло-каштановой почве, находящейся вне пределов природной геохимической аномалии.

В почвах фоновых участков содержание тяжелых металлов составляет: Pb – от 9 до 20 мг/кг, Cu – от 15 до 30, а в зоне техногенного воздействия содержание Pb в почвах возрастает до 40-120, Cu – до 30-70 мг/кг. В почвах хвостохранилища Туок-Суу, обнаружены максимальные количества свинца – 120 мг/кг (табл. 2).

Известно, что цинк малоподвижен в почвах с нейтральной и слабощелочной реакцией почвенной среды. Реакция почвенной среды исследуемых почв слабощелочная, следовательно, цинк в исследуемых почвах малоподвижен. Содержание цинка в почвах месторождения колеблется в пределах 30-200 мг/кг почвы. Самое высокое содержание обнаружилось в точке № 5 в слое 0-25 и 25-50 см и составило 150 и 200 мг/кг почвы.

Медь является одним из наименее подвижных тяжелых металлов в почве. Отличается слабой подвижностью в нейтральной и щелочной среде почвенного раствора и высокой подвижностью в кислой среде. В почвах месторождения медь содержится в пределах от 15 до 90 мг/кг почвы. Высокие показатели обнаружены в точках № 3 и 4. В условиях слабощелочной среды молибден более подвижен. Отмечено его содержание в пределах 1,5-3,0 мг/кг почвы. Миграция Mn в почвах зависит от окислительно-восстановительных условий, и он более подвижен, чем железо. Содержание его в почвах в данной провинции в пределах 200-3000 мг/кг почвы. Ni отличается малой подвижностью в почвах с нейтральной и щелочной средой почвенного раствора. Содержание его в почвах составляет 7-120 мг/кг почвы. Низкое содержание никеля и его малая подвижность в исследуемых почвах не вызывает опасности для окружающей среды.

Кобальт по химическим свойствам близок к никелю, образует легкорастворимые хлориды, сульфаты, бикарбонаты и практически нерастворимый сульфид. В щелочной среде кобальт не выносятся из почв и коры выветривания. Содержание кобальта в почвах находится в пределах 4-70 мг/кг почвы. Концентрации олова в почвах составляют 1,5-7 мг/кг почвы. Содержание хрома в почвах в пределах 30-120 мг/кг. Содержание ванадия в почвах варьирует в пределах 15-70 мг/кг почвы.

Таблица 2

Результаты спектрального анализа по определению тяжелых металлов в почве, мг/кг

№ точк и	Глубина, см	Элементы										
		Mn	Ni	Co	Ti	V	Cr	Zr	Cu	Pb	Zn	Sn
1	0-30	900	70	15	5000	50	90	90	50	12	150	3
2	0-10	2000	90	15	4000	40	120	150	50	90	200	5
3	0-25	900	90	20	5000	50	90	300	90	70	150	7
	25-50	1000	90	70	4000	50	90	200	70	50	150	5
4	0-25	900	90	15	3000	40	90	150	90	90	150	5
5	0-25	3000	90	70	3000	50	90	120	50	70	200	5
	25-50	1500	120	30	3000	70	90	300	50	50	200	5
6	0-25	900	90	30	4000	50	90	150	70	70	150	5
7	0-20	700	15	9	3000	15	40	40	15	20	-	5
8	0-25	300	15	12	2000	15	70	30	30	20	30	1,5
9	0-20	200	30	4	1500	15	50	30	15	12	-	1,5
10	0-25	200	7	4	2000	15	30	40	15	9	-	-
11	0-25	500	9	12	2000	15	40	40	70	40	30	1,5
12	0-20	200	12	7	3000	20	40	40	20	120	40	1,5

Содержание Zr по всем объектам месторождения изменяется от 30 до 300 мг/кг почвы, Ti от 1500 до 5000 мг/кг почвы. W обнаружен в концентрации 30 мг/кг почвы только в 3-й и 5-ой точках в горизонте 25-50 см.

Заключение. Почвенный покров обследованной территории ураново-техногенной провинции Мин-Куш и прилегающих территорий представлен горными светло- и темно-каштановыми почвами с различной мощностью мелкоземистого слоя и степенью смывости.

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

Ввиду того, что исследуемые почвы имеют в основном щелочную или слабощелочную реакцию почвенного раствора изученные нами металлы Zn, Cr, Ni, Co, Cd малоподвижны, слабо вымываются из почвы. При этом концентрации этих металлов невысокие. Необходимо отметить, что тяжелые металлы в основном сосредоточены в гумусовом слое и при наличии карбогатов концентрируются в карбонатном горизонте.

По своему влиянию на состояние тяжелых металлов в почвах рассмотренные источники техногенного загрязнения вполне сопоставимы с фоновыми участками. Однако можно считать, что содержащее хвостохранилищ в данной природно-техногенной провинции оказывает наибольшее влияние на загрязнение почв. В почвах, находящихся под их воздействием, в основном наблюдается повышенный уровень свинца (120 мг/кг сухого вещества), что обеспечивает миграцию этого элемента в сопредельные территории.

Следует отметить хрупкость почвенного покрова горных субрегионов биосферы. Он обладает малой мощностью (от 20 до 50 см), а его сохранность зависит от экологического равновесия в горах и от непредсказуемых последствий природных и техногенных катастроф на прилегающей территории.

Литература

1. Браун Дж., Граве Н.А. Нарушение поверхности и ее защита при освоении Севера. Новосибирск.: Наука, 1981. 187 с.
2. Дженбаев Б.М., Мурсалиев А.М. Биогеохимия природных и техногенных экосистем Кыргызстана. Бишкек : Илим, 2012. 404 с.
3. Доп. №1 к перечню ПДК и ОДК №6229-91//Гигиенические нормативы 2.1.7.020-9, 1995.
4. Мамытов А.М. Почвы Киргизской ССР. Фрунзе : Илим, 1974. 142 с.
5. Минкина Т.М., Мотузова Г.В. Взаимодействие тяжелых металлов с органическим веществом чернозема обыкновенного //Почвоведение, 2006. № 7. С.804-805.
6. Левит С.Я., Карташева Г.Г., Нарбутаев А.К. Техногенные аномалии тяжелых металлов на нарушенных землях// Сборник материалов 2-й Всесоюз. конф. «Тяжелые металлы и охрана природы», ч.1. С. 110-113.
7. Перечень предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно-допустимых количеств (ОДК) химических веществ в почвах. Гос. Комитет по сан-эпид. надзору РФ, 1993.
8. Справочник допустимых концентраций, ориентировочных безопасных уровней воздействия, допустимых уровней, допустимых концентраций, методов контроля и других характеристик вредных веществ в объектах окружающей среды Кыргызской Республики. Бишкек, 2004.
9. Торгоев И.А, Алешин Ю.Г. Геоэкология и отходы горнопромышленного комплекса Кыргызстана. Бишкек : Илим, 2009. 240 с.

С.А. Шевченко, А.И. Шевченко
СОДЕРЖАНИЕ СЕЛЕНА И ЙОДА В ПОЧВАХ КЕМЕРОВСКОЙ
ОБЛАСТИ

Shevchenko S.A., Shevchenko A.I.
SELENIUM AND IODINE CONTENT IN SOILS OF KEMEROVO
OBLAST'

Горно-Алтайский государственный университет,
E-mail: shevchenko2011@list.ru

Аннотация. Установлено, что средние показатели массовой концентрации селена и йода по почвам черноземным, серым лесным и суммарные по обоим типам почв Кемеровской области различаются незначительно и составляют по селену в среднем $0,32 \pm 0,02$ мг/кг, по йоду - $6,49 \pm 0,70$ мг/кг. В аллювиальной дерновой обычной почве оба микроэлемента представлены в гораздо меньших количествах: селена $0,17$ мг/кг, йода $2,4$ мг/кг.

Abstract. It is found that in Kemerovo oblast' the mean values of mass concentration of selenium and iodine in black earth and grey forest soils differ insignificantly including the total one for both types (0.32 ± 0.02 mgs/of kg for selenium, 6.49 ± 0.70 mgs/of kg for iodine). In alluvial sod soil both microelements are less presented: selenium 0.17 mgs/of kg and iodine 2.4 mgs/of kg, respectfully.

До 2006 года не было систематизированных данных о содержании йода и селена в основных типах почв Кемеровской области. С учетом того, что биологический круговорот химических элементов происходит в пищевой цепи почва – растение – животное – человек, информация о содержании в различных звеньях этой цепи тех или иных элементов, в частности селена и йода, имеет большое теоретическое и практическое значение.

Йодный и селеновый статус основных типов почв Кемеровской области устанавливали путем исследования почвенных проб с 25 мониторинговых (ключевых) участков. Отбор проб выполнен специалистом федерального государственного учреждения (ФГУ) «Государственный центр агрохимической службы «Кемеровский».

Содержание селена в почве определяли в аналитическом центре объединенного института геологии, геофизики и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук (СО РАН) атомно-абсорбционным анализом, методика анализа М-МВИ-80-2001; РД52.18.191-89. Концентрацию йода в почве определяли в лаборатории биогеохимии почв института почвоведения и агрохимии СО РАН кинетическим роданидно-нитритным методом.

Анализ физико-химических свойств почв выполнен аналитической лабораторией ФГУ «Государственный центр агрохимической службы «Кемеровский» по нормативной документации, отвечающей современным метрологическим требованиям.

Результаты анализа проб почв различных типов, взятых на территории Кузбасса, на валовое содержание в них селена и йода представлены в таблице.

Среднее содержание определяемых микроэлементов в различных типах черноземов существенно не различалось. Так, массовая доля селена и йода в черноземе выщелоченном составила соответственно $0,36 \pm 0,04$ и $6,6 \pm 0,18$ мг/кг, в оподзоленном $0,39 \pm 0,04$ и $6,66 \pm 0,45$ мг/кг, в обыкновенном $0,42 \pm 0,11$ и $5,6 \pm 1,02$ мг/кг, в луговом $0,38$ и $7,2$ мг/кг, в луговом оподзоленном $0,26$ и $5,84$ мг/кг, в среднем по черноземам $0,36 \pm 0,06$ и $6,38 \pm 0,55$ мг/кг. В темно-серой и серой лесных почвах соответственно селена $0,34 \pm 0,02$ мг/кг и $0,30 \pm 0,00$ мг/кг, йода $6,92 \pm 0,17$ мг/кг и $6,64 \pm 1,7$ мг/кг, в среднем по серым лесным почвам $0,32 \pm 0,02$ и $6,78 \pm 0,94$ мг/кг. Средние показатели по почвам черноземным, серым лесным и суммарные по обоим типам почв различаются незначительно. В аллювиальной дерновой обычной почве оба микроэлемента представлены в гораздо меньших количествах: селена $0,17$ мг/кг, йода $2,4$ мг/кг.

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

Согласно литературным данным, количество селена в почвах варьирует в широких пределах: от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}\%$. В большинстве почв селен содержится в количестве $n \cdot 10^{-5}\%$ (А.П. Виноградов, 1957). По сведениям Ю.А. Мажайского и соавторов (2005), концентрация селена в почвах Рязанской области следующая: дерново-подзолистая – 7,1-32,0 мг/кг, серая лесная – 28,0-29,0 мг/кг, чернозем выщелоченный – 2,0 – 9,3 мг/кг.

Таблица 1

Массовая концентрация селена и йода в почвах Кемеровской области, мг/кг

№ п/п	n	Тип почвы	Механический состав	pH	Селен	Йод
1	10	Чернозем выщелоченный	Тяжелый и средний суглинок	5,8±0,17	0,36±0,04	6,6±0,18
2	6	Чернозем оподзоленный	Тяжелый и средний суглинок	5,7±0,21	0,39±0,04	6,66±0,45
3	2	Чернозем обыкновенный	Тяжелый суглинок	5,15±0,64	0,42±0,11	5,6±1,02
4	1	Черноземно-луговая	Тяжелый суглинок	6,0	0,38	7,2
5	1	Черноземно-луговая оподзоленная	Средний суглинок	4,8	0,26	5,84
6	2	Темно-серая лесная	Тяжелый суглинок	5,4±0,85	0,34±0,02	6,92±0,17
7	2	Серая лесная	Тяжелый суглинок	5,15±0,78	0,30±0,00	6,64±1,7
8	1	Аллювиальная дерновая обычная	Супесь	4,7	0,17	2,4
В среднем по черноземным почвам				5,49±0,34	0,36±0,06	6,38±0,55
В среднем по серым лесным почвам				5,00±0,85	0,32±0,02	6,78±0,94
В среднем по черноземным и серым лесным почвам				5,35±0,47	0,35±0,05	6,49±0,70

Содержание селена в пахотном слое почв Финляндии в среднем равно 0,29 мг/кг при колебаниях от 0,05 до 0,63 мг/кг, а в грубом гумусе в лесах Швеции – порядка 600 мг/кг (Д.С. Орлов, 2002).

Что касается йода, то по данным А.П. Виноградова (1957), среднее содержание его в почвах земного шара составляет 5,0 мг/кг при колебаниях в пределах от 0,5 до 50,0 мг/кг. Основным источником поступления йода в почву является атмосфера – выпадение йода с атмосферными осадками и сухое осаждение. При высоком содержании йода в воздухе в условиях морского побережья воздушный путь его поступления в растения резко доминирует над почвенным (Ф.А. Тихомиров, 1984).

Однако для внутриконтинентальных регионов, таких как юг Западной Сибири, атмосфера не может играть существенной роли в балансе йода. Очевидно, круговорот элемента здесь осуществляется за счет тех запасов, которые находятся в почвах и почвообразующих породах.

Содержание йода в почвах юга Западной Сибири (Приобье, Васюганская равнина, Присалаирская равнина) колеблется от 1,4 мг/кг до 3,0 мг/кг в серых лесных почвах, в черноземах различных подтипов составляет в среднем 4-6,5 мг/кг (Г.А. Конарбаева, 2005).

На Алтае концентрация йода колеблется от 0,40-0,86 мг/кг в горно-тундровых дерновых почвах до 2,43-5,05 мг/кг в черноземе выщелоченном (М.А. Мальгин, 1988).

На основании полученных нами данных можно сделать вывод о том, что в почвах Кемеровской области имеется выраженный дефицит селена и умеренный - йода. Это обосновывает необходимость введения препаратов селена и йода в рационы животных и человека.

Литература

1. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М. : АН СССР, 1957. – 238 с.

2. Эколого-химическая оценка антропогенных воздействий на почвенный покров Рязанской области / Ю.А. Мажайский, О.А. Захарова, Р.Н. Ушаков, Я.В. Костин : монография. – Рязань : изд-во Мещерского фил. ГНУ ВНИИГиМ, 2005. – С. 25 – 26.
3. Орлов Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская. – М. : Высшая школа, 2002. – 286 с.
4. Тихомиров Ф.А. Закономерности миграции йода в системе атмосфера – почва – растения – природные воды // Изв. АН СССР. Сер. Биол. – 1984. – № 3. – С. 410 – 417.
5. Конарбаева Г.А. Галогены в почвах Западной Сибири. – Новосибирск : Наука, 2005 – 202 с.
6. Мальгин М.А. Проявление йодной недостаточности на Алтае. – Горно-Алтайск, 1988. – 55 с.
7. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных угодий и продукции растениеводства. – М. : ЦИНАО, 1989. – 62 с.
8. Методические указания по определению тяжелых металлов в кормах, растениях и их подвижных соединений в почвах. – М. : ЦИНАО, 1993. – 40 с.

Г.Н. Шигабаева

ОЦЕНКА ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ, СВИНЦА, КАДМИЯ В ПОЧВАХ ГОРОДА ТЮМЕНИ

G. N. Shigabaeva

ESTIMATION OF TOTAL CONTENT OF MERCURY, LEAD, CADMIUM IN SOILS OF TYUMEN CITY

Тюменский государственный университет, E-mail: sgn@utmn.ru

Аннотация. Определены валовые содержания ТМ (ртути, свинца, кадмия) в 10 образцах почв, отобранных с некоторых районов города Тюмени. Выявлено превышение ПДК свинца и кадмия, содержание ртути в пределах нормы. Выявлено превышение ПДК кадмия в образце почвы, отобранной в районе влияния деревообрабатывающего комбината в 1,5 раза. В районе аккумуляторного завода ПДК свинца превышено в 4,9 раза.

Abstract. There was defined total content of heavy metals (mercury, lead, cadmium) in 10 soil samples taken from some parts of the city of Tyumen. Lead and cadmium MPC exceeded, while mercury was within the normal range. A 1.5-fold excess in cadmium MPC in soils sampled nearby the woodworking plant was observed. In the area of the battery factory lead MPC exceeded 4.9 times.

В настоящее время все большее значение приобретает проблема загрязнения почв городов тяжелыми металлами (ТМ). Почвенный покров города подвержен особой экологической опасности. В почвах происходит активное накопление загрязняющих веществ и их перенос в другие среды (воздух, растения, почвенная биота и грунтовые воды). ТМ широко и в больших объемах используются в производственной деятельности и представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. Промышленное загрязнение почв ТМ происходит в основном через атмосферу. На поверхность почвы оседают пыль, аэрозоли, пары, растворимые вещества, принесенные с атмосферными осадками.

Особо токсичными из большого списка тяжелых металлов являются – Hg, Pb, Cd. Соединения свинца, кадмия и ртути могут попадать в атмосферу города с выхлопными газами, а также с выбросами промышленных и бытовых предприятий.

В настоящей работе определены валовые содержания перечисленных ТМ в почвах, отобранных с разных районов города Тюмени.

Отбор проб проводился из верхнего органо-минерального горизонта, с глубины 0-30 см, содержащей максимальное количество гумусовых веществ и поглощающий значительную часть пылевых выпадений, содержащих ТМ. В таблице 1 приведены места отбора и типы антропогенных влияний в городских зонах, в которых был произведен отбор образцов почвы.

Образцы почвы были высушены до воздушно-сухого состояния. После удаления корней и других инородных частиц были отобраны пробы массой около 0,2 кг методом квартования, перетерты в фарфоровой ступке и просеяны через сито диаметром 1 мм.

Определение валового содержания тяжелых металлов осуществлялось атомно-абсорбционным методом по стандартной методике ПНДФ 16.1:2.2:2.3.36-02. Навеску почвы 0,1-0,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания определяемых элементов) помещали в фарфоровый тигель и прокаливали в муфельной печи при $T = (400 - 450)^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Разложение фтористоводородной кислотой применяли при анализе проб с большим содержанием кремнекислоты. Остаток после прокаливания, помещенный в чашку из стеклоглерода, обрабатывали 10-20 см³ концентрированной фтористоводородной кислоты и нагревали до разложения силикатной части и затем до влажных солей. Ещё раз добавляли 5,0 см³ концентрированной хлористоводородной кислоты для перевода всех солей в хлориды и выпаривали досуха. К остатку приливали 20,0 см³ 0,5 М хлористоводородной кислоты и нагревали до растворения остатка. Раствор переносили в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводили до

метки 0,5М HCl [1]. При этом почва полностью переходила в растворенное состояние, в котором определяли содержание тяжелых металлов методом атомно-абсорбционного анализа на спектрофотометре Shimadzu AA-6300 с использованием воздушно-ацетиленового пламени.

Результаты определения валового содержания ТМ приведены в таблице 2.

Таблица 1

Характеристика образцов почвы.

Номер пробы	Место отбора	Возможное влияние
1	Затюменский парк, Ул.Барнаульская 43	Влияние автотранспорта
2	Ул.Аккумуляторная	Зона влияния аккумуляторного завода и автомобильного транспорта
3	Ул.Береговая 55	Зона влияния деревообрабатывающей промышленности
4	Ул.Пирогова 3	Зона влияния машиностроительного производства
5	Ул.Камчатская 75	Зона влияния дерево-перерабатывающей промышленности (фанерный комбинат)
6	Ул.Бажова 33а	Зона влияния ТЭЦ и крупного железнодорожного узла
7	Зона отдыха «Лесной пруд»	Условно фоновый район
8	Ул.Осипенко 2	Зона влияния автотранспорта (интенсивные потоки)
9	Ул.Первомайская, Сквер С. Пацко	Зона влияния завода пластмасс и железнодорожного депо
10	Ул.Мельникайте, 126	Зона влияния объекта пищевой промышленности, а также крупной автотранспортной развязки

Усредненные содержания ТМ показали, что превышение ПДК не обнаружено. Однако, более детальный анализ показывает, что в районе ул. Аккумуляторной содержание свинца превышено и составляет (4,9 ПДК), что, естественно, объясняется антропогенным влиянием близ расположенного аккумуляторного завода. На улице Барнаульской тоже наблюдается небольшое превышение до (1,2 ПДК) свинца, видимо, сказывается влияние интенсивного потока автотранспорта.

Поскольку рН водной вытяжки для всех почв составил порядка 7 единиц, то в качестве нормирования содержания кадмия был выбран ПДК для нейтральных почв, равный 2 мг/кг.

Содержание кадмия превышено в одном образце почвы, отобранной в районе влияния деревообрабатывающего комбината (ул. Камчатская), и составляет (1,5 ПДК).

Фанерный комбинат в качестве сырья использует в основном сосну. Известно, что именно сосна является лучшим поглотителем кадмия из почвы. Существует прямая зависимость между содержанием кадмия в почве и поступлением его в растения, однако между поглощением этого элемента и реакцией на него такой зависимости нет. Так, сосна по сравнению с кленом красным и елью поглощает кадмий более интенсивно. Для кадмия также выявлено превышение кларка для городских почв практически для всех образцов, кларковая концентрация составляет 1,8.

Радует тот факт, что валовое содержание ртути в исследованных почвах города Тюмени находится в пределах нормы, кларковая концентрация меньше единицы.

Валовое содержание ТМ в почвах некоторых районов г. Тюмени.

№ пробы	Pb, мг/кг	Cd, мг/кг	Hg, мг/кг
1	40±12	2,11±0,72	0,061±0,027
2	158±39	0,95±0,32	0,053±0,024
3	24,7±7,4	0,66±0,22	0,698±0,188
4	3,6±1,1	1,09±0,37	0,028±0,013
5	-	3,09±1,05	0,039±0,017
6	-	1,28±0,43	0,028±0,013
7	-	1,50±0,51	0,028±0,012
8	13,0±4,4	2,15±0,73	0,126±0,034
9	-	1,82±0,62	0,040±0,018
10	-	1,55±0,53	0,042±0,019
Среднее	23,9±7,2	1,62±0,65	0,114±0,051
ПДК или ОДК*[2]	32	2,0*	2,1
Кларк почв**	54,5	0,90	0,88
КК	0,44	1,8	0,13

- ниже предела обнаружения.

КК – кларковая концентрация, отношение среднего валового содержания ТМ к кларку.

** - городских почв по Алексеенко [3].

Литература

1. 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. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36–2002 (издание 2011 г). Москва. 2002 г.
2. Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве. СанПиН 42-128-4433-87. Москва. 1988.
3. Алексеенко В.А., Алексеенко А.В. Химические элементы в городских почвах. М.: Логос, 2014. 312 с.

А.В. Тарабара, Д.Ф. Жданов, Г.М. Батракова
ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ЛИКВИДАЦИИ ОПАСНЫХ
ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

A. Tarabara, D. Zhdanov, G. Batrakova
ECOLOGICAL CONTROL OVER LIQUIDATION OF HAZARDOUS
INDUSTRIAL ENTERPRISES

ООО «ЭкоРК», г. Москва, E-mail: rosptk@yandex.ru

Пермский национальный исследовательский политехнический университет

Аннотация. Обращено внимание на недостатки нормативно-правовой базы в вопросах обеспечения экологической безопасности на завершающем этапе жизненного цикла опасных производственных объектов. Рассмотрены мероприятия по совершенствованию экологического сопровождения ликвидационных работ.

Abstract. The paper deals with the shortcomings of the normative-legal basis designed for ensuring environmental safety at the final stage of the life cycle of hazardous production facilities. The measures on the improvement of ecological control over the liquidation activities are discussed.

Опасными производственными объектами являются предприятия или их цехи, участки, площадки, а также иные производственные объекты на которых, *в частности*, получают, используются, перерабатываются, образуются, хранятся, транспортируются, токсичные и пожаровзрывоопасные вещества в соответствующих количествах [1].

В Российской Федерации в настоящее время насчитывается свыше 10 тыс. потенциально опасных химических объектов, которые были построены и введены в эксплуатацию 40-50 лет назад. Значительная часть химико-технологического оборудования на таких объектах к настоящему времени полностью выработала ресурс, морально устарела, физически изношена и выведена из эксплуатации, а потому подлежит ликвидации.

Ликвидация подобных объектов предусматривается рядом государственных программ, например, ФЦП «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации». При ликвидации объектов такого рода заказчики, исполнители и надзорные органы сегодня вынуждены руководствоваться общим законодательством. Так же, как если бы речь шла о сносе старой жилой постройки, коровника или гаража.

Очевидно, что бывшие опасные производственные объекты, ликвидация которых полностью не завершена, представляют собой потенциальную угрозу для населения и окружающей среды. Она носит комбинированный характер и главным образом связана с **пожаро и взрывоопасностью** отходов, накопленных в результате предшествующей деятельности объектов. Так на бывших производствах порохов и взрывчатых веществ эти отходы сосредоточены в технологических трубопроводах и канализации, в шламонакопителях, под фундаментами производственных зданий. Следующий аспект опасности связан с наличием **химического** фактора. На объектах присутствуют в относительно больших количествах остатки топлив, нитрующих кислотных смесей, растворителей, полупродуктов. Большую опасность для окружающей среды представляют отходы, образующиеся в ходе ликвидации опасных производств, а также загрязнение почвы специфическими химическими соединениями. И как результат загрязнения почв и влияния других вредных производственных факторов на окружающую среду следует признать наличие **экологической опасности**.

Опасность экологическая: угроза нарушения природных условий, происходящих вследствие деятельности человека или в результате стихийных бедствий, которые могут привести к ухудшению здоровья людей; снизить потенциальные возможности активной производственной деятельности; ухудшить условия для культурного развития общества и духовной жизни человека [2].

Основные цели экологического сопровождения ликвидации опасных производственных объектов могут быть определены как сохранение благоприятной окружающей среды и природных ресурсов, укрепление правопорядка в области охраны окружающей среды и обеспечения экологической безопасности [3].

Первое, на что следует обратить внимание, это на отсутствие регламентации экологического сопровождения ликвидации опасных производственных объектов. Добросовестный исполнитель должен руководствоваться положениями Градостроительного кодекса Российской Федерации [4], а в части обеспечения экологической безопасности работ он может «вооружиться» такими нечеткими требованиями, как «... ликвидация зданий и иных объектов, оказывающих прямое или косвенное негативное воздействие на окружающую среду, осуществляются в соответствии с требованиями в области охраны окружающей среды» [3, ст. 34], или «...при прекращении эксплуатации здания или сооружения собственник здания или сооружения должен принять меры, предупреждающие причинение вреда населению и окружающей среде, в том числе меры, препятствующие несанкционированному доступу людей в здание или сооружение, а также осуществить мероприятия по утилизации строительного мусора» [5, ст. 39].

На практике, многое зависит от возможностей, профессиональной подготовки, опыта, добросовестности заказчика и исполнителя и поэтому экологическое сопровождение ликвидации опасных производственных объектов чаще всего представляет симбиоз из санитарных и природоохранных мероприятий, мер по охране труда и обеспечению экологической безопасности.

Во-вторых, на фактический вывод проектной документации по ликвидации опасных производственных объектов из под всех видов государственных экспертиз, включая государственную экологическую экспертизу (кроме случаев осуществления работ на особо охраняемых природных территориях, а также связанных с размещением и обезвреживанием отходов I-V классов опасности).

В прежние годы, когда государственная экологическая экспертиза была необходима и проводилась, удавалось минимизировать многие негативные стороны процесса ликвидации опасных объектов, выработать согласованную техническую политику, принять оптимальные технологические решения, снять социальную напряженность в местах проведения работ, обеспечить объективный контроль за их качеством. Сегодня исполнители остаются один на один с надзорными органами, населением и самой природой.

В-третьих. Особое внимание следует обратить на отсутствие федерального регламента по экологической безопасности. До сих пор попытки его создать успехом не увенчались. Даже к определению *экологической безопасности* представители естественных и технических наук подходят по разному. У первых это - *состояние защищенности природной среды* и жизненно важных интересов человека от возможного негативного воздействия хозяйственной и иной деятельности, чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера, их последствий [3].

Другая сторона считает, что экологическая безопасность — это *совокупность состояний, процессов и действий*, обеспечивающих экологический баланс в окружающей среде и не приводящая к жизненно важным ущербам (или угрозам таких ущербов), наносимым природной среде и человеку [6].

Может ли исполнитель работ влиять на *защищенность природной среды* иначе, чем с помощью *состояний, процессов, действий и свойств*, доступных ему на ликвидируемом объекте?! Мы имеем примеры подробной регламентации правил обеспечения различных видов безопасности *пожарной, радиационной, химической и других*, но только не *экологической*.

Почти 20-летний опыт ликвидации опасных объектов освобождаемых при этом территорий доказывает, что могут быть определены конкретные мероприятия по обеспечению экологической безопасности, в том числе:

- обоснование принятого метода сноса (демонтажа) с оценкой воздействия на окружающую среду;
- направления использования высвобождающихся материальных ресурсов и компонентной базы;
- вывоз и утилизация отходов;
- мероприятий по рекультивации и благоустройству земельного участка;
- подготовка сведений об остающихся после сноса (демонтажа) в земле и в водных объектах коммуникациях, конструкциях и сооружениях;
- мероприятия по предотвращению и (или) снижению возможного негативного воздействия на окружающую среду и рациональному использованию природных ресурсов на период ликвидации объекта;
- производственный экологический контроль (мониторинг) за характером изменения всех компонентов экосистемы при ликвидации объекта, а также при возможных авариях.

В-четвертых, действующий порядок нормирования негативных воздействий на окружающую среду определен для юридических лиц, стоящих на учете в природоохранных органах на конкретной территории, и предполагает разработку и утверждение разрешений на выбросы и сбросы, размещение отходов как правило на пятилетний период. При конкурсной системе определения исполнителей ликвидации объектов и сжатых сроках выполнения работ этот порядок не может быть выполнен.

В-пятых, об отходах ликвидации. В связи с массовым характером образования отходов при ликвидации опасных производственных объектов платежи за негативное воздействие на окружающую среду в результате размещения отходов чрезмерно велики и нередко превышают саму стоимость ликвидационных работ. В ряде случаев, вся нагрузка по внесению платежей ложится на исполнителей работ без должного бюджетного обеспечения.

Очевидно, что риски последствий от несвоевременной ликвидации опасных производственных объектов во многом превышают риски от обезвреживания и размещения отходов ликвидации. Поэтому целесообразно предусмотреть порядок освобождения исполнителей и заказчиков работ по ликвидации экологически опасных объектов (и веществ) от экологических платежей или засчитать в качестве таких платежей затраты на ликвидацию объектов.

Шестое. Ликвидация опасных производственных объектов предполагает наведение порядка на высвобождаемых территориях. Чаще всего исполнители и заказчики сегодня говорят о *рекультивации* нарушенных земель. И это при том, не только нарушенных, а даже просто земель на таких объектах порой днем с огнем не сыщешь: сплошные асфальт, бетон, свалки и пруды-накопители. Давно назрела необходимость ввести в законодательном порядке альтернативу рекультивации для территорий бывших опасных объектов. Можно предложить термин *реабилитация*, главной целью которой будет обеспечение безопасности территории и подготовка к другим видам использования.

Одновременно требуют решения вопросы разработки эффективных энерго и ресурсосберегающих технологий обезвреживания специфических загрязняющих веществ в почве, воде, материалах строительных конструкций.

И наконец, важную проблему организации экологического сопровождения ликвидации опасных производственных объектов составляют недостатки в аналитическом контроле загрязнения окружающей среды специфическими производственными отходами: не определен порядок применения инструментальных средств контроля, крайне малочисленны аккредитованные испытательные центры по номенклатуре специфических производственных отходов.

Литература

1. Федеральный закон Российской Федерации от 21 июля 1997 года № 116-ФЗ «О

- промышленной безопасности опасных производственных объектов».
2. Словарь терминов МЧС, - М., 2010.
 3. Федеральный закон Российской Федерации от 10 января 2002 года № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды».
 4. Градостроительный кодекс Российской Федерации (Федеральный закон Российской Федерации от 29 декабря 2004 года № 190-ФЗ).
 5. Федеральный закон Российской Федерации от 30 декабря 2009 года № 384-ФЗ «Технический регламент о безопасности зданий и сооружений».
 6. Методы контроля качества окружающей среды ... В В. Козин, В. А. Петровский. — Смоленск: Изд-во «Ойкумена», 2005.

И.А. Архипов, Н.В. Ларикина, Ю.В. Робертус, Р.В. Любимов
СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ
ТЕХНОГЕННО-МИНЕРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ
(НА ПРИМЕРЕ ЗИФ РУДНИКА «ВЕСЕЛЫЙ»)

I.A. ARKHIPOV, N.V. LARIKOVA, Yu.V. ROBERTUS
ENVIRONMENTAL ASPECTS OF TAILINGS IMPACT ON THE
SURFACE WATER (GOLD MINE "VES'ELY" AS A CASE STUDY)

Институт водных и экологических проблем СО РАН
656099 Барнаул, ул. Молодежная, 1. E-mail: arhipov@iwer.ru

Аннотация. В работе анализируется влияние шахтного водоотлива, сбросов и фильтрационных потерь технологических вод хвостохранилища золотоизвлекательной фабрики (ЗИФ) на качество поверхностных вод и исследование генотоксичности суммарных загрязнений водной среды в районе рудника «Веселый» (Республика Алтай).

Abstract. The paper presents the analysis of impact of mine unwatering, discharges and filtration losses of the process water in the tailings of the gold -mining plant (GMP) on the surface water as well as the study of genotoxicity of the total water contamination nearby the mine "Ve'sely" (Republic of Altai).

Основная роль негативного воздействия горнодобывающих предприятий на экологическое состояние окружающей среды принадлежит сбросам и выбросам загрязняющих веществ, а также отходам добычи и переработки руд – вскрышным и вмещающим породам, хвостам обогащения и передела руд.

Все эти вещества в конечном итоге оказываются в водных экосистемах. В последние годы особенно актуальным становится исследование генотоксичности суммарных загрязнений водной среды [Прохорова, 2008]. Наличие таких нарушений является индикатором стресса, ведущего к появлению аномальных клеток и снижению иммунной потенции организма элиминировать подобные нарушения [Захаров, 2001].

В связи с этим, цель нашей работы заключалась в исследовании химическими и генотоксикологическими методами качества воды поверхностных водотоков, находящихся в зоне влияния основных объектов инфраструктуры ОАО «Рудник «Веселый».

Исходя из гидрологических и гидрогеологических особенностей района рудника, изучение проведено на 3-х узловых участках с разной степенью техногенной нагрузки: импакт (промзона рудника), буфер (с. Сейка), условно фоновый участок (окрестности с. Ынырга). Для генотоксикологического анализа было отобрано: 8 проб воды и 5 проб донных отложений рек Синюха, Сейка, Ынырга (транзитеров жидких и твердых отходов рудника), ручья Амур (фоновый водоток), а также шахтный водоотлив и вода из хвостохранилища золото-извлекательной фабрики (ЗИФ).

В гидрологическом плане район относится к бассейну р. Ынырга (левый приток р. Саракочша, впадающей в р. Бия). Поверхностные водотоки в пределах промзоны (импактный участок 1) представлены р. Синюха (расход около 12 тыс. м³/год) и ее притоками, вода которых относится к сульфатно-гидрокарбонатному натриево-магниево-кальциевому гидрохимическому типу (рис.1).

Анализ проб выполнен в аккредитованных лабораториях: атомно-абсорбционный анализ содержания тяжелых металлов (биологические объекты) в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск); общий химический состав воды, анализы на флотореагенты и другие специфические загрязнители, используемые в технологии обогащения руд в Республиканской научно-исследовательской химико-экологической лаборатории (г. Горно-Алтайск), биотестирование в СИАК (г. Томск). Методической основой экологической интерпретации полученных данных являлось сравнение их с местными геохимическими фонами и с действующими ПДК [Робертус, 2011].

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации загрязненных почв антропогенных ландшафтов

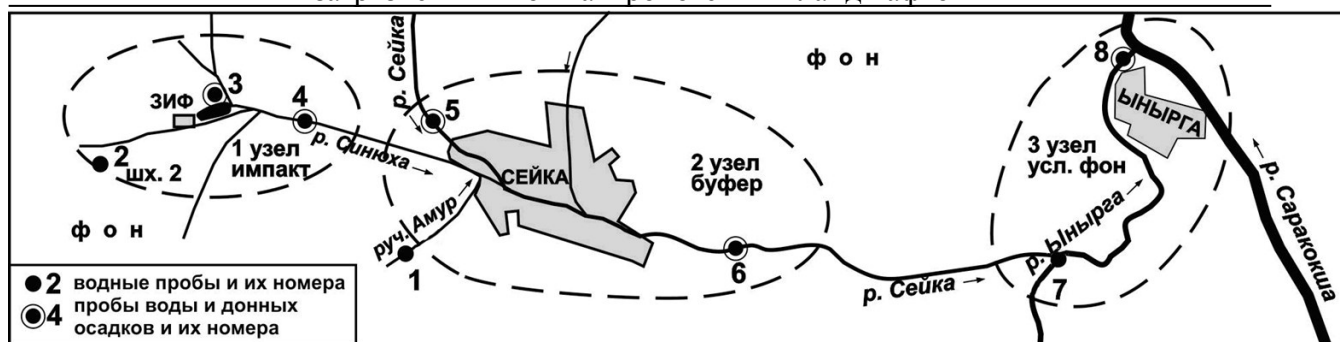


Рис.1. Схема отбора проб воды и донных осадков в зоне влияния рудника «Веселый»

Для оценки генотоксических эффектов воды и донных осадков в качестве тест-объекта выбран культурный ячмень (*Hordeum vulgare* L.), рекомендованный ВОЗ для исследований генетической и токсической активности ксенобиотиков окружающей среды [Гарина, 1977; Constantin, Nilan, 1982; Гигиенические критерии..., 1989].

Золото-медные руды обрабатываемого рудником «Веселый» Синюхинского месторождения относятся к практически неопасным для окружающей среды (V класс). Конечным этапом применяемой на ЗИФ рудника технологии обогащения руд является флотация с использованием малоопасных (III-V класс) флотореагентов – полиакриламид, ксантогенат натрия бутиловый, сосновое масло.

В связи с этим обстоятельством, основные виды размещаемых в хвостохранилище твердых и жидких отходов ЗИФ (мелкопесчанистые хвосты и технологические воды), образующихся в результате передела руд, также относятся к малоопасным отходам IV класса, что было подтверждено как расчетным методом [Робертус, 2011], так и биотестированием в Томской СИАК на тест-объекте *Daphnia magna* Straus. При этом технологические воды ЗИФ, как правило, менее токсичны, чем хвосты обогащения, что указывает на незначительный переход загрязняющих веществ руд в жидкую фазу отходов (табл. 1).

Таблица 1

Биотоксичность основных видов твердых и жидких отходов ЗИФ рудника «Веселый»

Хвосты обогащения руд			Технологические воды		
n	Кр	Кт	n	Кр	Кт
4	6,8-18,9	IV	4	1,5-4	IV

Примечание: Кр – безвредная кратность разбавления, Кт – класс токсичности

Анализ вклада специфических загрязнителей в токсичность технологических вод указывает на превалирующую роль тяжелых металлов (ТМ). В частности, это подтверждается статистически значимой прямой связью величины безвредной кратности разбавления (Кр) с содержанием в них профилирующих ТМ обогащаемых руд – медь, железо, цинк [Робертус, 2007].

В хвостах ЗИФ только концентрации меди в 2,5-12 раз превышают ПДК для почв. В технологических водах превышение ПДК отмечено для железа, меди и ртути, а в шахтной воде – для меди и ртути. Эту же специфику загрязнения наследуют реципиенты – вода и донные осадки руч. Синюха (табл. 2).

Примечательно, что в ряду технологические воды ЗИФ – шахтный водоотлив – загрязненная вода руч. Синюхи содержание большинства тяжелых металлов закономерно уменьшается, что указывает на технологические и, в меньшей степени, на шахтные воды как основных поставщиков ТМ с импактного участка в поверхностный сток района.

Существует по сути открытая система «хвостохранилище ЗИФ – р. Синюха».

Генотоксикологический анализ технологических вод, а также водотоков транспортирующих загрязняющие вещества ЗИФ показал повышенный уровень

хромосомных aberrаций в меристеме ячменя по сравнению с дистиллированной водой и местным фоном (руч. Амур) (рис. 2, табл. 3).

Таблица 2

Средние уровни присутствия ТМ в отходах рудника, в воде и донных осадках р. Синюха в 2009 г.

Отходы, природные среды	n	Fe	Cu	Zn	Pb	Hg
Хвосты ЗИФ, мг/кг	5	7500±833	530±62	65±8	7±0,8	0,98±0,1
Технологические воды, мкг/дм ³	12	752±75	66±6	7,2±0,8	1,2±0,1	0,20±0,02
Шахтные воды, мкг/дм ³	10	68±7	35±3	4,6±0,5	0,3±0,03	0,07±0,008
Вода р. Синюха, мкг/дм ³	14	160±14	18±1,5	4,3±0,4	< 0,1	0,04±0,004
Донные осадки р. Синюха, мг/кг	6	4500±520	140±18	105±12	50±6	0,20±0,03

Примечание: жирным шрифтом выделено содержание более 1 ПДК для почв и вод рыбохозяйственных водоемов

Частота хромосомных aberrаций для технологических вод из прудка-отстойника ЗИФ статистически значимо превышала фоновый уровень. Но наибольший эффект наблюдали для максимально загрязненной ими воды руч. Синюха в среднем течении, находящегося в пределах так называемой импактной зоны влияния. Уровень хромосомных aberrаций, индуцированных водой для руч. Синюхи, в 5,7 раз превышал фоновый. Возможно, потенциально генотоксичные вещества ЗИФ в речной воде представлены в наиболее доступной и активной для живых организмов форме.

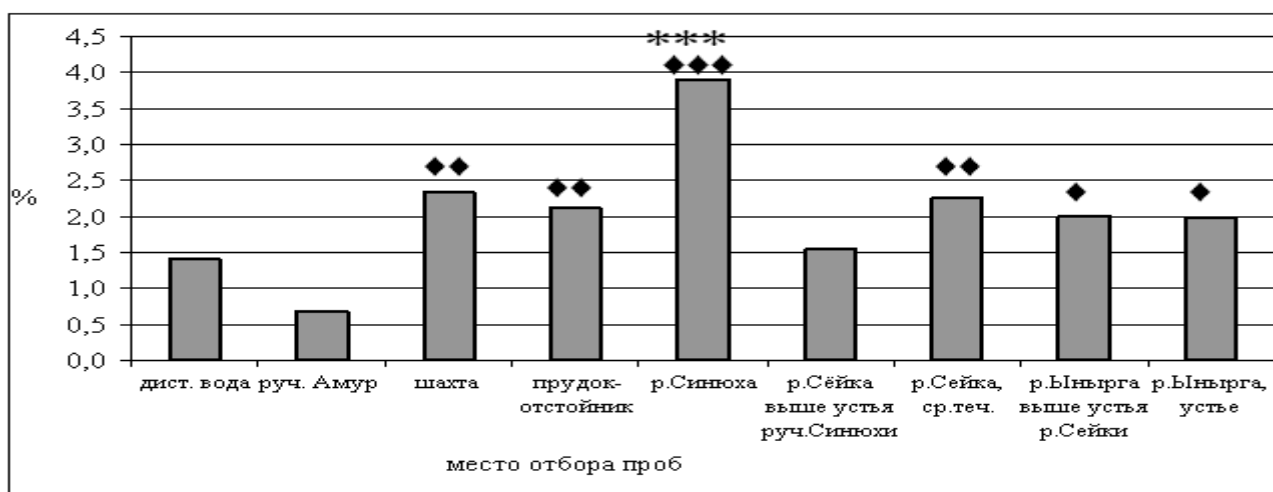


Рис. 2. Частота хромосомных aberrаций, индуцируемых водой, в корневой меристеме ячменя

Примечание: *** – различие с контролем (дистиллированной водой) статистически значимо при $p < 0,001$; различие с фоном (руч. Амур) значимо при: ◆ – $p < 0,05$; ◆◆ – $p < 0,01$; ◆◆◆ – $p < 0,001$

Хроническое воздействие загрязняющих веществ, поступающих из отходов обогащения руд, в той или иной степени находит отражение в трофических цепях питания гидробионтов, в частности, ихтиофауны. Так, в отстойниках ЗИФ и реках Синюха, Сейка и Ынырга установлены повышенные концентрации в мышечной ткани рыб «рудных» металлов – цинка (1,6-2,8 ПДК) и меди (до 1,1 ПДК) (табл. 3).

Таким образом, проведенные исследования в районе рудника «Веселый» показали наличие специфического загрязнения и генотоксической активности водных систем

Секция 7. Биогеохимия почв. Проблемы и перспективы рекультивации и фиторемедиации
загрязненных почв антропогенных ландшафтов

транзитных водотоков 2-3 порядка. С учетом этого обстоятельства, можно считать, что зона потенциального влияния производственной инфраструктуры рудника имеет линейный характер и длину порядка 15 км – от истоков руч. Синюха до устья р. Ынырга.

Таблица 3

Содержание ТМ в воде, донных осадках, флоре и фауне водоемов
в районе рудника «Веселый», мг/кг

Место обитания	объект	Zn	Cu	Pb	Hg
Т.3 Отстойник	вода	0,0614	0,0276	0,0023	0,05
Т.3 Отстойник	донные отложения	110	450	80	0,98
Т.3 Отстойник	растения	15	105	1,4	0,029
Т.3 Отстойник	Пескарь обыкновенный (<i>Gobio gobio</i>)	110	11	< 1	0,01
Т.4 р. Синюха Мост	вода	0,0526	0,0189	0,0007	0,04
Т.4 р. Синюха Мост	донные отложения	90	150	50	0,2
Т.4 р. Синюха Мост	бентос	23	20	<0,05	0,025
Т.4 р. Синюха Мост	Пескарь обыкновенный (<i>Gobio gobio</i>)	53	1,3	<0,05	0,014
Т. 6 р. Сейка (ниже с. Сейка)	вода	0,0313	0,0024	0,0008	0,05
Т. 6 р. Сейка (ниже с. Сейка)	донные отложения	70	150	15	0,32
Т. 6 р. Сейка (ниже с. Сейка)	Пескарь обыкновенный (<i>Gobio gobio</i>)	63	11	< 1	0,001
Т.7 Ынырга ср. теч.	вода	0,0333	0,0305	0,0038	0,03
Т.7 Ынырга ср. теч.	бентос	38	11	0,62	0,015
Т.7 Ынырга ср. теч.	Пескарь обыкновенный (<i>Gobio gobio</i>)	70	2,0	0,36	0,02
Т.7 Ынырга ср. теч.	растения	13	13	1,0	0,012
Т.8 Ынырга устье	вода	0,0575	0,0144	0,0079	0,12
Т.8 Ынырга устье	донные отложения	45	21	13	0,32
Т.8 Ынырга устье	бентос	10	4,5	0,25	0,008
Т.8 Ынырга устье	Растения	10	5,0	0,73	0,005
ПДК, мг/кг для свежей пресноводной рыбы		40	10	1	0,5

Выводы

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. основные производственные отходы рудника «Веселый» представлены, в основном, малоопасными для окружающей среды (III-V класс);
2. основными загрязнителями поверхностных вод района являются тяжелые металлы перерабатываемых руд и специфические вещества технологии их обогащения на ЗИФ. Максимальные уровни экотоксикантов в транзитных водотоках отмечены ниже хвостохранилища ЗИФ, но их повышенное присутствие проявлено до устья р. Ынырга;
3. вода и донные отложения водных объектов в зоне влияния ЗИФ проявляют генотоксическое действие на корневую меристему ячменя;
4. максимальная частота хромосомных aberrаций отмечена для воды руч. Синюха из участка ниже промзоны рудника. Эта величина превышала в 5,7 раз фоновый уровень (руч. Амур). По мере транзита отмечено снижение, но слабые генотоксические эффекты сохранялись вплоть до устья р. Ынырги;

Литература

1. Гарина, К.П. Ячмень как возможный объект для цитологического исследования при изучении мутагенности факторов окружающей среды / К.П. Гарина // Генетические последствия загрязнения окружающей среды. Общие вопросы и методика исследования. – М.: 1977. – С. 110 – 116.
2. Гигиенические критерии состояния окружающей среды (ГКСОС). – 51. – Руководство по краткосрочным тестам для выявления мутагенных и канцерогенных химических веществ. – Женева: ВОЗ, 1989. – 212 с.
3. Захаров, В.М. Мониторинг здоровья среды на охраняемых природных территориях / В.М. Захаров, А.Т. Чубинишвили. – М.: Центр экологической политики России, 2001. – 148с.
4. Моисеенко, Т.И. Водная экотоксикология: Теоретические и прикладные аспекты / Т.И. Моисеенко. – М.: Наука, 2009. – 400 с.
5. Прохорова, И.М. Пространственная и временная динамика мутагенной активности воды оз. Неро / И.М. Прохорова, А.Н. Фомичева, М.И. Ковалева, О.В. Бабаназарова // Биология внутренних вод. Приложение. – 2008. – № 2. – С.17 – 24.
6. Робертус, Ю.В. О влиянии производственных отходов ОАО "Рудник "Веселый" на состояние окружающей среды / Ю.В. Робертус, Р.В. Любимов, А.С. Сакладов // Бюлл. "Природные ресурсы Горного Алтая". – 2007. – № 1. – С.79-82.
7. Робертус, Ю.В. Заключительный отчет по мониторингу режима и качества природных вод для оценки влияния на них шахтного водоотлива и фильтрационных потерь ЗИФ ОАО «Рудник Веселый» в 2011 г. (отчет по договору № 2 от 14.03.2011г.). – Горно-Алтайск, 2011.
8. Constantin MJ, Nilan RA Chromosome aberration assays in barley (*Hordeum vulgare*) / MJ Constantin, RA Nilan // Mutation Research. – 1982. – V. 99. – PP. 13 – 36.

СЕКЦИЯ 8. БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АРКТИКИ

УДК: 550.47

Т.И. Моисеенко, М.М. Базова

ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ИЗМЕНЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОД МАЛЫХ ОЗЕР КОЛЬСКОГО СЕВЕРА В ОТВЕТ НА СНИЖЕНИЕ ВЫПАДЕНИЯ КИСЛОТООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

T.I. Moiseenko, M.M. Bazova

LONG-TERM TRENDS IN WATER CHEMISTRY INDICATORS IN SMALL LAKES OF KOLA PENINSULA RELATED TO DECREASE IN ACIDIFYING SUBSTANCES FALLOUT

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, ул. Косыгина, д. 19
E-mail: moiseenko.ti@gmail.com, mm.bazova@yandex.ru

Аннотация. Глобальное закисление атмосферы кислотообразующими веществами (окислами серы и азота) в течение прошлого столетия вследствие сгорания мазута, каменного угля и выплавки металлических руд привело к формированию кислотных осадков, обусловивших закисление почв и вод. Малые озера, имеющие преимущественно атмосферное питание, лучше всего отражают изменения водной среды, происходящие под влиянием аэротехногенного выпадения загрязняющих веществ на водосборы. Увеличение содержания растворенного органического вещества (РОВ) в воде озер обусловлено снижением потока серы и повышением трофического статуса озер вследствие регионального повышения температуры в северных регионах.

Abstract. The global atmospheric acidification by acidifying substances (sulfur and nitrogen oxides) over the past century caused by oil black fuel and coal combustion as well as ores melt has led to the formation of acid rains responsible for acidification of soils and waters. Small lakes (predominantly fed due to precipitation) are best to reflect the changes in the aquatic environment induced by airborne industrial pollutants falling out in the catchments. The dissolved organic matter increase in the lake water is caused by sulfur decrease and trophic status increase due to regional temperature rise in the northern regions.

Введение. Проблема закисления вод малых озер резко обозначилась в середине прошлого века в Северной Америке и в Европе как следствие выбросов в атмосферу кислотообразующих газов, главным образом диоксида серы SO_2 . Снижение выбросов SO_2 в развитых странах начало происходить с середины 1980-х годов. Закисленные озера во многих регионах стали частично восстанавливаться от закисления при уменьшении эмиссии SO_2 [1,2]. В России в начале 1990-х годов было выявлено закисление вод в ряде регионов: в Мурманской области, Карелии, Архангельской и Вологодской областях [3]. Особенно заметно закисление вод проявилось на Кольском Севере, где функционируют крупные медно-никелевые плавильные производства. Поэтому, проблема закисления вод сохраняет актуальность в текущем столетии. Процесс закисления вод обусловлен взаимодействием двух факторов: 1) высокого уровня выпадения кислотообразующих веществ с учетом продолжительности воздействия; 2) природной чувствительности водосбора по геологическим, ландшафтно-географическим и климатическим характеристикам.

В целом для арктических районов России характерно снижение интенсивности выпадений сульфатной серы и нитратного азота с начала 90-х годов. Наибольшие изменения отмечены на Кольском полуострове. По сравнению с периодом 1987-1988 гг. интенсивность выпадений в 2008-2009 гг. сократилась в 1,8 раза, по нитратному азоту – примерно в 2,2 раза [4].

Цель работы была направлена на выявление основных тенденций изменения химического состава вод малых озер за 24 летний период в результате снижения выбросов кислотообразующих веществ.

Материалы и методы. Информационной основой данной работы послужило обобщение результатов гидрохимического исследования (1990, 1995, 2000, 2005, 2010 и 2014 гг.) 97 озер на Кольском Севере, которые расположены на различном удалении от комбинатов концерна “Никель”. Химический состав вод определяли общепринятыми методами [5]. Результаты аналитических измерений проходили ежегодную интеркалибрацию в рамках международного проекта ICP-Water.

Результаты. Исследованные озера Кольского Севера приурочены к районам распространения магматических и метаморфических пород Балтийского щита, которые охватывают тундровый и таежный регионы. Территория Кольского региона преимущественно сложена гранито-гнейсовыми породами, наиболее уязвимыми к кислотным выпадениям: биотитовыми, амфибол-пироксеновыми гнейсами, гранат-слюдяными гнейсами, габбро-амфиболитами, щелочными гранитами, железистыми кварцитами. Уязвимость водосборов обусловлена выщелоченностью почвы вследствие низкого насыщения ее основными катионами [3].

Техногенные сульфаты, ионы минерализации и рН. Распределение основных показателей химического состава вод озер Кольского Севера представлено на рис.1.а. В воде озер на фоне снижения содержания техногенных сульфатов (максимальные значения от 55 до 27, в среднем на 1.4 мг/л) наметились позитивные тенденции, которые проявились в следующем. В воде озер произошло резкое увеличение максимальных содержаний суммы катионов (на 470 мкэкв/л) и незначительное медианных значений (на 25 мкэкв/л). Максимальные значения щелочности увеличились в 2 раза, в среднем на 41 мкэкв/л, рН незначительно снизился (в среднем от 6.79 до 6.58). В водных системах Европы и Северной Америки в последние десятилетия прослеживается тенденция увеличения растворенного органического вещества (РОВ) [2,6,7]. Существует 2 гипотезы увеличения содержания РОВ. Ряд ученых [2] объясняют повышение содержания РОВ снижением потока сильных кислот и возвратом химического состава вод к природным значениям этого показателя. В работе [6] доказано, что в Великобритании при уменьшении поступления в озера сильных неорганических кислот пропорционально (на 15-50%) от их снижения увеличивается содержание органических кислот. В удаленных регионах Великобритании (Шотландии и северной Ирландии) эта пропорция может быть выше и объяснена другими факторами, например, влиянием потепления климата.

Органическое вещество и биогенные элементы. Отмечен факт, что к 2010 году цветность достоверно снизилась на 30^0 Pt-Co, а содержание Сорг. в воде озер с 1990 по 2010 г. достоверно увеличились (в среднем от 4.9 до 7.4 мгС/л) (рис.1.б). Известным является факт, что Сорг. имеет прямую зависимость с цветностью вод поскольку гумусовые кислоты окрашивают воду в коричневый цвет. Это аппроксимируется следующим уравнением: $\text{Сорг.} = 5.49 \cdot \text{Цветность} - 2.63$ ($r = 0.81$, $n = 97$). Наряду с увеличением Сорг. за исследуемый период увеличились содержания общего фосфора (в среднем от 1 до 7 мкгР/л) и общего азота (в среднем от 170 до 223 мкгN/л). В связи с потеплением климата, поступление и накопление биогенных элементов и органических веществ происходит быстрее. Увеличение миграции фосфора и азота с водосборных бассейнов может способствовать эвтрофикации озер [8]. Основываясь на регрессионной модели для озер [9] на территории было показано, что увеличение средней суточной температуры на 0.5°C способствует увеличению общего фосфора на 25-30 % в озерных системах тундровой и таежных зон. Сопряженное нарастание по годам содержаний органического вещества и биогенных веществ подтверждается корреляцией между Сорг. и TP ($r = 0.68$, $n = 97$), между Сорг. и TN ($r = 0.61$, $n = 97$). Повышение содержаний органических форм азота и фосфора может свидетельствовать об ускорении

продукционных процессов и повышении трофического статуса озер под действием потепления климата в исследуемый период. Однако, это не отрицает причин повышения содержаний органического вещества за счет снижения выпадений сильных кислот.

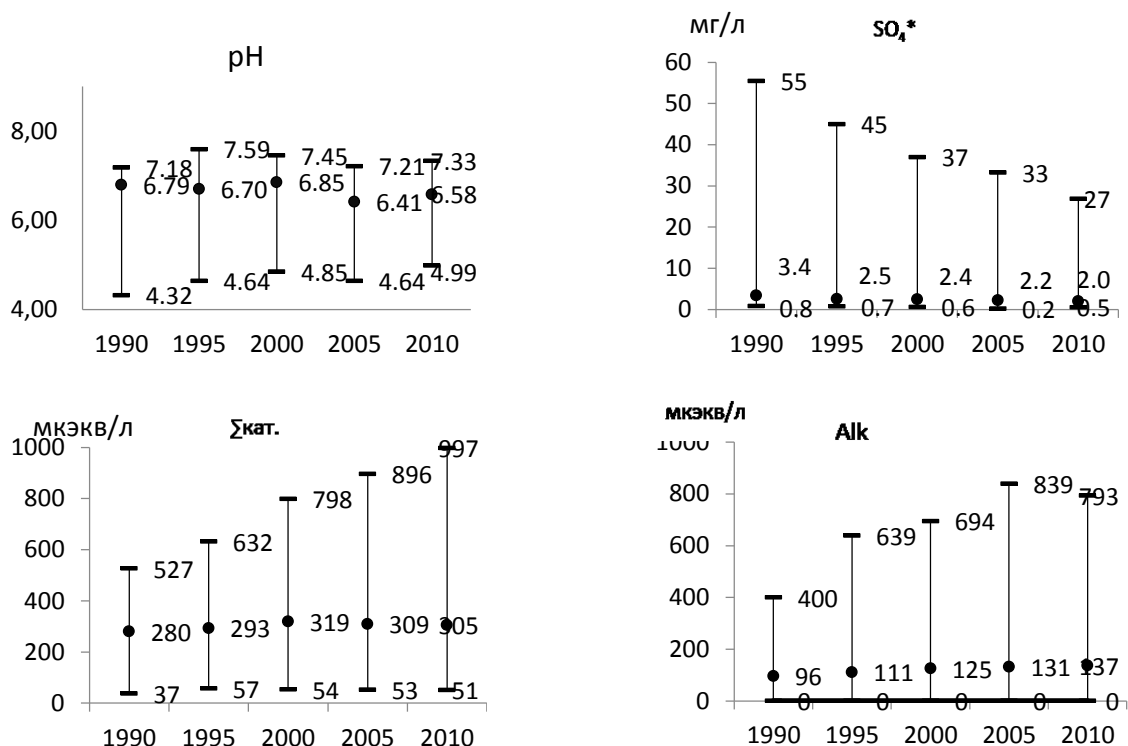
Подводя итог вышеизложенному, можно заключить, что в большинстве озер намечаются позитивные тенденции изменения химического состава вод. Однако восстановление качества вод на уязвимых водосборах происходит медленно. В то же время в отдельных озерах, водосборы которых сложены уязвимыми к кислотным выпадениям породами, прогрессирует закисление вод. Поэтому, несмотря на значительное уменьшение выбросов в атмосферу оксидов серы и металлов, восстановление химического состава вод (точнее, возврата к прежнему природному состоянию) не наблюдается. Региональной тенденцией изменения химического состава вод является нарастание содержания Сорг., TN и TP за последнее 20-летие, что может быть связано с потеплением климата в регионе. Большую роль играет тенденция к увеличению слабых органических кислот (растворенного органического углерода), на фоне снижения потока сильных кислот. В природных водах наблюдаются 3 сценария развития процессов: «восстановление» - щелочность и pH повысились в 46 % озер; «закисление» - в 24 % происходит дальнейшее снижение этих показателей, и в 31 % - достоверных изменений не прослеживается.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №14-17-00460.

Литература

1. Driscoll C.T., Driscoll K.M., Roy K.M., Mitchell M.J. Chemical response of lakes in the Adirondack Region of New York to declines in acidic deposition // *Environ. Sci. and Tech.* V. 37. 2003. P. 2036-2042.
2. Monteith D.T., Stoddard J.L., Evans C.D., H.A de Wit., Forsius V., Hogasen T., Wilander A., Skjelvåle B.L., et al. Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry // *Nature* V. 450. 2007. P. 537-539.
3. Моисеенко Т.И. Закисление вод: факторы, механизмы и экологические последствия. М: Наука, 2003, 276с.
4. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2009 г. (2010) М.: Росгидромет, 177 с.
5. Intercomparison 1024: pH, Cond, HCO₃, NO₃+NO₂, Cl, SO₄, Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, Cd, Pb, Cu, Ni, and Zn. 2010. International Cooperative Programme on Assessment and Monitoring of Acidification of Rivers and Lakes // *Reports of Norwegian Institute of Water Research* 6029, Oslo. 75p.
6. Evans C.D., Monteith D.T., Reynolds B., et al. // *Sci. Tot. Environ.* 2008. V. 404. P. 316–325.
7. Clark J.M., Bottrell S.H., Evans C.D., et al. // *AMBIO.* 2013. V. 13. P. 2768–2775.
8. Feuchtmayr, H., R. Moran, K. Hatton, L. Cannor, T. Yeyes, J. Harley, D. Arkinson. 2009. Global warming and eutrophication: effects on water chemistry and autotrophic communities in experimental hypertrophic shallow lake mesocosms. *J. Appl. Ecol.* 46:713-723.
9. Moiseenko, T.I., B.L. Skjelkvale, N.A. Gashkina, A.D. Salabodov, V.Yu. Khoroshavin. 2013. Water chemistry in small lakes along a transect from boreal to arid ecoregions in European Russia: Effects of air pollution and climate change. *Applied Geochemistry* 28: 69-79

а)



б)

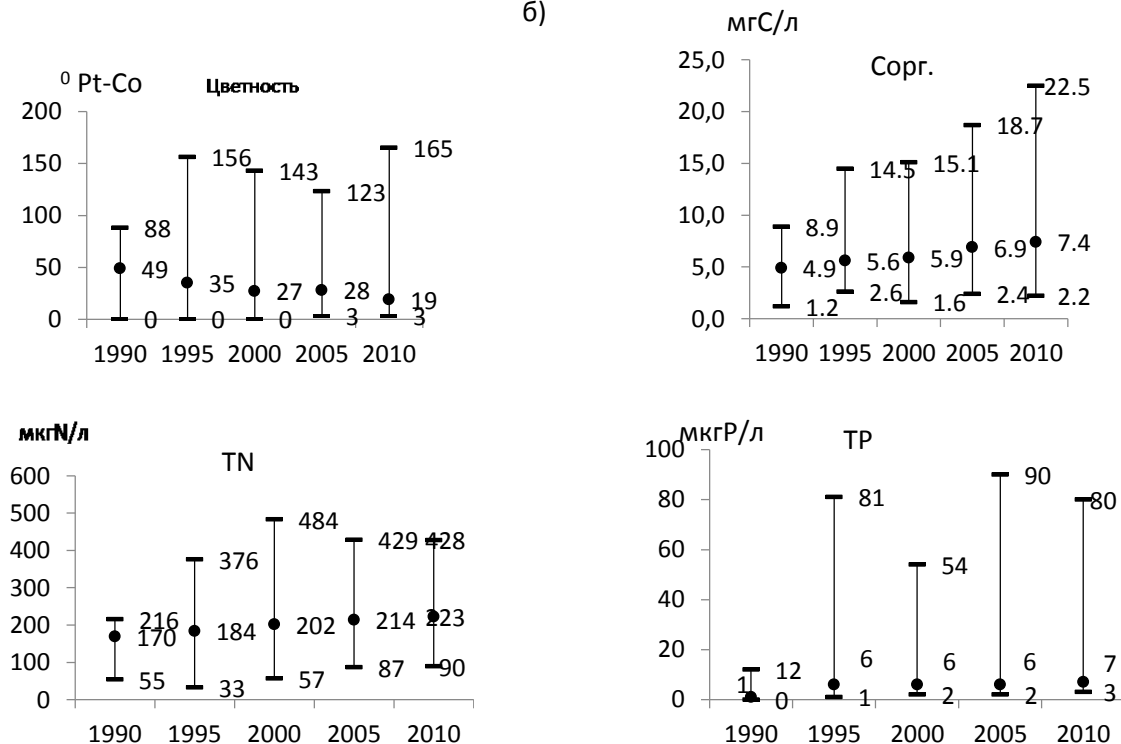


Рис. 1 Распределение: а) техногенных сульфатов, ионов минерализации и рН; б) органического вещества и биогенных элементов в воде малых озер Кольского Севера ($p=0.05$, $n=97$), • медиана, - границы минимума и максимума

Е.В. Яковлева, Д.Н. Габов
ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ПОЛИАРЕНОВ РАСТЕНИЯМИ
ТУНДРОВОЙ ЗОНЫ: ПОВЕРХНОСТНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ И
БИОАККУМУЛЯЦИЯ

E.V. Yakovleva, D.N. Gabov
POLYARENES ACCUMULATION BY PLANTS FROM THE TUNDRA
ZONE: SURFACE POLLUTION AND BIOACCUMULATION

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии
Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук
Сыктывкар, E-mail: kaleeva@ib.komisc.ru

Аннотация. Исследовано содержание полиаренов на поверхности и внутри растений 2 видов *Pleurozium schreberi* и *Peltigera leucophlebia* на фоновом участке и на разном удалении от угольной шахты «Воркутинская». На поверхности растений были идентифицированы 12 структур ПАУ, внутри – 13 индивидуальных структур. Содержание полиаренов на поверхности растений было значительно ниже внутреннего содержания ПАУ в растениях. Поверхностное содержание ПАУ равномерно снижалось по мере удаления от шахты. Снижение массовой доли полиаренов внутри растений было более резким. В случае поверхностного загрязнения снижение массовой доли полиаренов было связано с убылью тяжелых структур, убыль внутреннего содержания ПАУ была обусловлена снижением содержания как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных структур ПАУ. Способность к биоаккумуляции ПАУ была более выражена для *Pleurozium schreberi* по сравнению с *Peltigera leucophlebia*. Содержание ПАУ на поверхности растений во многом определялось внешними факторами: поступлением полиаренов из почвы и атмосферы, содержание ПАУ внутри растений зависело от их физиологических особенностей и способности к поглощению полиаренов.

Abstract. The content of polyarenes on the surface and within plants of 2 species (*Pleurozium schreberi* and *Peltigera leucophlebia*) was studied at the **background plot** and at a different distance from the coal mine Vorkutinskaya. We identified 12 structures of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) on the plant surface and 13 individual structures inside the plants. The content of polyarenes on the plant surface was significantly lower than that inside the plants. Surface content of PAHs gradually decreased with distance from the mine. The decrease in weight portion of polyarenes inside the plants was more significant. PAH surface content decrease was associated with heavy structures, whereas inside pollution decrease was due to both high- and low-molecular PAH structures. Bioaccumulation of PAHs was higher for *Pleurozium schreberi* as compared to *Peltigera leucophlebia*. The surface content of PAHs was largely dependent on external factors (polyarenes intake from soil and atmosphere); it remained the same at different distance from the pollution source. PAH content inside the plants depended on their biological properties and PAH absorption ability.

В последние десятилетия в связи с быстрым развитием промышленности во всем мире усиливается загрязнение окружающей среды полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) – канцерогенными, мутагенными и токсичными соединениями [1, 2]. Экосистемы Арктики наряду с высоким ресурсным потенциалом характеризуются низкой устойчивостью к разного рода антропогенным воздействиям. В тундровой зоне широко распространена добыча каменного угля. Развитие угольной промышленности оказывает негативное влияние на здоровье населения [3], поэтому изучение накопления ПАУ в зонах действия угольных шахт представляет наибольший интерес.

Цель исследования – изучить особенности накопления ПАУ на поверхности и в тканях растений разных видов под воздействием угледобывающей промышленности.

Нами были проведены исследования содержания ПАУ в растениях нижнего яруса южной кустарниковой тундры. Растения отбирали на фоновом участке и в районе действия угольной шахты «Воркутинская» на расстоянии 0.5, 1.0 и 1.5 км от источника эмиссии в северо-восточном направлении. Отбор проб проводился с учетом розы ветров. Исследованы виды растений двух групп: лишайник – *Peltigera leucophlebia* и мох – *Pleurozium schreberi*. При подготовке проб к химическому анализу поверхностного загрязнения использовали оригинальную методику, описанную Горшковым А.Г. [4]. Для

полного извлечения ПАУ из растений использовали систему ускоренной экстракции растворителями ASE-350 (Dionex Corporation, США).

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на поверхности растений растеньях были идентифицированы 12 структур ПАУ: нафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз[а]антрацен, бензо[б]флуорантен, бензо[к]флуорантен, бенз[а]пирен, бенз[ghi]перилен; при определении общего содержания ПАУ в растениях было идентифицировано 13 ПАУ, помимо всех выше перечисленных ПАУ, был обнаружен дибенз[а,h]антрацен.

Сравнение содержания ПАУ внутри и на поверхности исследуемых растений позволило выявить, что *Peltigera leucophlebia* и *Pleurozium schreberi* проявляли сходные тенденции к накоплению ПАУ. Суммарное содержание полиаренов внутри растений данных видов превышало содержание на поверхности в 4-5 раз на фоновом участке и в 6-17 раз на загрязненном, значительные превышения наблюдали и для легких, и для тяжелых ПАУ (рис.1). Следует отметить, что максимальные кратности превышения наблюдали на участке, расположенном в 0.5 км от шахты, по мере удаления от источника кратности превышения содержания ПАУ внутри лишайника и мха снижались. Такой факт свидетельствует об активном перемещении полиаренов с поверхности внутрь растений данных видов.

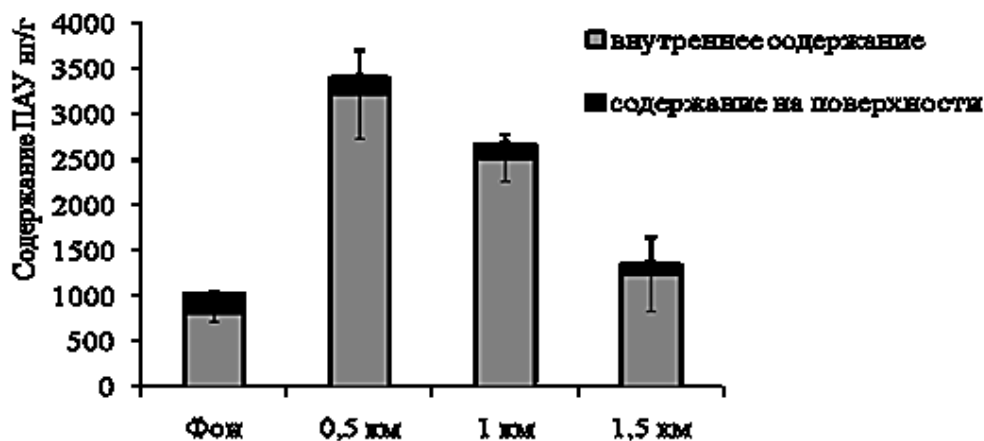


Рис.1. Суммарное содержание полиаренов внутри и на поверхности *Pleurozium schreberi*, нг/г.

ПАУ на поверхности исследованных видов растений фонового участка были представлены легкими полиаренами: нафталином, флуореном, фенантеном, антраценом, флуорантеном, пиреном, хризеном. Доля нафталина, флуорена и фенантрена составляла 70-92 % от общего содержания ПАУ на поверхности растений. Значительные количества легких ПАУ на поверхности растений во многом могут быть связаны с тем, что низкомолекулярные ПАУ часто имеют природное происхождение и являются необходимыми компонентами растений, участвующими в процессах обмена веществ [2, 5]. Повышение содержания легких ПАУ может быть связано и с их дальним переносом в условиях тундры.

Внутри мха и лишайника фонового участка были обнаружены 13 структур ПАУ, в том числе и тяжелые структуры. При этом доля нафталина, флуорена и фенантрена от общей суммы ПАУ оставалась максимальной и составляла 82-86 %. Вероятно, наличие тяжелых структур полиаренов внутри растений объясняется возможностью синтеза полиаренов внутри растения, так как их содержания были незначительными.

Суммарное содержание полиаренов в растениях на загрязненных участках превышает фоновые значения в 1.5-3 раза, внутреннее содержание в 1.5-4 раза. Максимальные кратности превышения обнаружены для участка на удалении 0.5 км от угледобывающего предприятия, по мере удаления от источника они снижались. Суммарное содержание

полиаренов на поверхности растений близки на фоновом и загрязненном участке. Для *Peltigera leucophlebia* наблюдали превышение фоновых значений суммарного содержания ПАУ на поверхности в 1.5 раза на разном расстоянии от источника. Для *Pleurozium schreberi* превышений фоновых значений содержания ПАУ не выявлено, обнаружено даже некоторое снижение содержания полиаренов, но оно было незначимым и входило в пределы погрешности. Такое снижение было обусловлено повышенными концентрациями нафталина, флуорена и фенантрена во мхе на фоновом участке, в то время как содержание тяжелых ПАУ для *Pleurozium schreberi* на загрязненных участках возрастало до 26 раз. Содержание ПАУ на поверхности *Pleurozium schreberi*, также как и для других исследованных видов снижалось на расстоянии 1.5 км от угледобывающего предприятия, такое явление во многом обусловлено уменьшением содержания тяжелых ПАУ.

Можно предположить, что тяжелые ПАУ оседают в большей степени вблизи источника выбросов, на расстоянии до 0.5 км, с дальнейшим удалением их содержание на поверхности растений снижается. Легкие полиарены распространяются на более далекие расстояния. Содержание полиаренов внутри растений более резко снижалось по мере удаления от шахты, но было в одинаковой степени обусловлено убылью, как легких, так и тяжелых структур.

Сравнение содержания полиаренов в растениях исследуемых видов позволило выявить, что суммарная массовая доля ПАУ на поверхности *Peltigera leucophlebia* и *Pleurozium schreberi* примерно одинакова. Относительно отдельных полиаренов на фоновом участке наблюдали превышение содержания легких ПАУ, таких как нафталин, флуорен, фенантрен и антрацен в *Pleurozium schreberi* в 2-6 раз по сравнению с содержанием в лишайнике. На загрязненных участках содержание отдельных полиаренов близко для обоих видов. Однако следует отметить, что для всех исследуемых участков, в том числе фоновом, характерно повышенное содержание флуорантена в *Peltigera leucophlebia* относительно *Pleurozium schreberi* в 1.5-2 раза. Содержание полиаренов внутри растений исследованных видов различается более значительно. Накопление ПАУ в *Pleurozium schreberi* в 2 раза превышает содержание полиаренов в *Peltigera leucophlebia*, такие превышения характерны для всех исследованных структур на всех участках.

Исследования содержания полиаренов в надземной и подземной части *Pleurozium schreberi* показали, что массовая доля полиаренов на поверхности разных органов практически одинакова с незначительным превышением содержания полиаренов в подземной части (рис.2.).

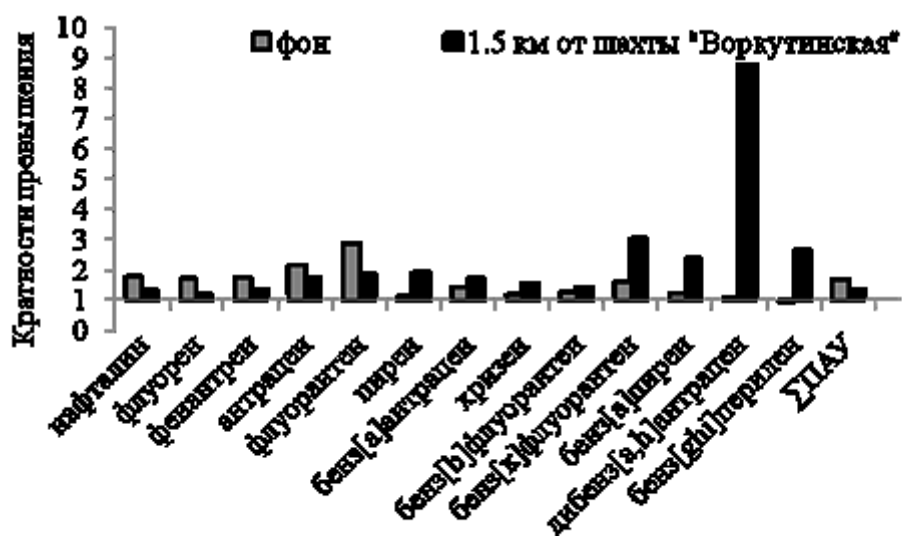


Рис.2. Кратности превышения содержания полиаренов в подземной части *Pleurozium schreberi* над их содержанием в надземных органах.

Такая же тенденция выявлена и для внутреннего содержания полиаренов в надземной и подземной части мха. Следует отметить, что наибольшие кратности превышения суммарного содержания ПАУ как внутри, так и на поверхности подземной части были выявлены для фонового участка и составляли 1.7-1.8 раз. Такое явление, вероятно, связано с тем, что атмосферное поступление полиаренов на фоновом участке менее значительно, чем на загрязненных, и основным источником ПАУ является почва.

Таким образом, содержание полиаренов на поверхности растений значительно ниже внутреннего содержания ПАУ в растениях. Массовая доля полиаренов на поверхности растений незначительно зависела от вида растения и равномерно снижалась по мере удаления от шахты, что связано с убылью тяжелых структур. Содержание полиаренов внутри растений резко снижалось по мере удаления от источника эмиссии полиаренов, за счет как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных структур ПАУ. *Pleurozium schreberi* в большей степени накапливал ПАУ, чем *Peltigera leucophlebia*, кратности превышения составили 2 раза.

Сравнение содержания полиаренов в разных органах *Pleurozium schreberi* показало, что полиарены во мхе довольно равномерно распределены по органам, с некоторым превышением содержания ПАУ в подземной части.

Содержание ПАУ на поверхности растений во многом определялось внешними факторами: поступлением полиаренов из почвы и атмосферы и распределялось более равномерно на разных расстояниях от источника эмиссии полиаренов, содержание ПАУ внутри растений зависело от их физиологических особенностей и способности к поглощению полиаренов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 14-04-31303 мол_a и № 13-04-00070-а.

Литература

1. Nadala M., Schuhmachera M., Domingo J.L. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain // *Environmental Pollution*. 2004. Vol. 132. P. 1-11.
2. Яковлева Е.В., Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М. Полициклические ароматические углеводороды в почвах и растениях нижнего яруса южной кустарниковой тундры в условиях техногенеза // *Почвоведение*. 2014. №6. С. 685-696.
3. Li W., Chen B., Ding X.. Environment and Reproductive Health in China: Challenges and Opportunities // *Environmental Health Perspectives*. 2012. Vol. 120. № 5. P. A184-A185.
4. Горшков А.Г., Михайлова Т.А., Бережная Н.С., Верещагин А.Л. Накопление полициклических ароматических углеводородов в хвое сосны обыкновенной на территории Прибайкалья // *Лесоведение*. 2008. №2. С. 21-26.
5. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.

М. А. Мяделец¹, Ю.В. Ермолов¹, М. Г. Бондарь², Л.А. Колпащиков²
СПЕЦИФИКА ПРИРОДНО-ТЕХНОГЕННЫХ УСЛОВИЙ ОБИТАНИЯ
И НАКОПЛЕНИЕ ЗОЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОРГАНИЗМЕ *LAGOPUS*
***LAGOPUS* ВБЛИЗИ Г. НОРИЛЬСКА**

M. A. Myadelets, Yu. V. Ermolov, M. G. Bondar', L.A. Kolpashchikov
PECULIARITIES OF NATURAL- ANTHROPOGENIC HABITAT
CONDITIONS AND ACCUMULATION OF ASH CONSTITUENTS IN
***LAGOPUS LAGOPUS* NEAR NORILSK**

¹ФГБУН Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск

E-mail: MarinaMyadelets@yandex.ru

²ФГБУ "Объединенная дирекция заповедников Таймыра", г. Норильск

Аннотация. Оценено экологическое состояние природно-техногенных условий территории вблизи города Норильска и особенности поступления химических элементов в системе "почва-растение-животное" на примере *Lagopus lagopus*.

Abstract. The assessment of the environmental state of the natural-anthropogenic habitat of the territory near the city of Norilsk and chemical elements in the system "soil-plant-animal" was made by the example of *Lagopus lagopus*.

Выбросы Норильского горно-металлургического комбината (НГМК) – мощный геохимический фактор, который существенно увеличивает поступление ряда химических элементов под влиянием преобладающих ветров, режима атмосферных осадков, удаленности от источников загрязнения, особенностей рельефа и растительности [1]. Химические элементы (ХЭ) попадают на поверхность почвы, включаются в почвообразовательный процесс, поглощаются растениями и поступают в пищевые цепи живых организмов [2]. Для понимания закономерностей формирования и функционирования биосистем под воздействием техногенной эмиссии тяжелых металлов необходимы комплексные исследования компонентов экосистем.

Цель данной работы – эколого-биогеохимическая оценка природно-техногенных условий обитания в зоне сильного воздействия выбросов предприятий г. Норильска и характеристика поступления химических элементов в систему «почва-растения-животные» на примерах *Salix lanata* и *L. Lagopus lagopus*.

В качестве объектов исследования были использованы образцы почв (из зоны распространения корневой системы), растений (ива мохнатая (*Salix lanata* L.)), тканей и органов белой куропатки (*Lagopus lagopus*). Почвы и растения (листья *S. lanata*) были собраны в августе 2014 г. Пробы отбирали по общепринятым методикам с площадок (n=10), расположенных в 10-20 км южнее г. Норильска. Также были взяты пробы снега (апрель 2014 г.) [3] и поверхностных вод [4]. Валовое содержание ХЭ в почве определяли после разложения образцов в автоклаве смесью минеральных кислот [5], подвижную форму – по РД 52.18.289-90. Для анализа накопления зольных элементов [6, 7] в организме *L. lagopus* отбирались пробы скелетной мышечной ткани, сердца, плоских и трубчатых костей. Птицы были отстреляны в пределах исследуемой территории в конце зимнего периода (апрель), у каждой для анализа бралось содержимое зоба (почки *S. lanata*). Определение количества ХЭ во всех объектах проводили методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

В почвенном покрове исследуемой территории распространены криоземы типичные, хемокриоземы типичные, литоземы грубогумусные и аллювиальные слоистые почвы. Встречаются кислые, слабокислые и нейтральные почвы.

Почвы сильно загрязнены Cu и Ni (табл. 1), уровень загрязнения верхнего горизонта варьирует от опасного до крайне опасного (СанПиН 2.1.7.1287-03).

Многokратное превышение фоновых концентраций Cu и Ni в снеге (табл. 1) свидетельствует о сильном загрязнении атмосферы и компонентов наземных ландшафтов.

Таблица 1

Средние концентрации тяжелых металлов в компонентах наземных ландшафтов

ХЭ	Почвы, мг/кг						КБН10	Снег, мкг/кг		Поверхностные воды, мкг/л	
	1 (n=6)		2 (n=10)		3			M±m (n=11)	Фон*	M±m (n=8)	ПДКрыбхоз.
	вал. M±m	подв. M±m	вал. M±m	подв. M±m	вал. [8]	подв. min-max (n=61)					
Zn	92±17	4,0±3,2	91±6	1,5±0,3	25-70	0,16-16	66,95±8,87	19±3	8,5	10±1	10
Cu	253±87	13,3±3,7	49±4	2,3±0,8	13-38	0,02-2,5	23,22±4,23	66±15	2,0	7±1	1
Cd	0,8±0,3	–	0,5±0,1	–	0,4-0,5	–	–	0,17±0,03	0,11	0,9±0,1	5
Pb	3,5±0,7	1,3±0,2	5,1±1,0	1,1±0,2	6,1-13,5	<0,1-3,9	2,41±0,49	4±1	2,0	7±1	6
Ni	349±81	11,2±3,1	71±10	3,8±0,5	10-26	<0,2-2,4	8,09±0,89	82±20	1,25	8±2	10

Примечание. 1- Поверхностные органогенные и органоминеральные горизонты мощностью до 10 см
 2- поверхностные и подповерхностные минеральные горизонты в пределах верхней толщи 0-20 см.
 3 – фоновый уровень для суглинистых почв севера Западной Сибири по нашим и литературным данным [8]
 * - квартиль 75% для проб снега из центрального сектора Западной Сибири [9]
 КБН – коэффициент биологического накопления (отношение содержания ХЭ в растении к уровню подвижных его форм в почве)
 «–» нет данных

Таблица 2

Содержание химических элементов в растениях *Salix lanata* L.

Образец растительного сырья		ХЭ, мг/кг воздушно-сухой массы												Зола, %	
		Ca	K	Na	Mg	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni	Sr	Cd	Pb		Li
листья	M±m	10495±1387	11800±1056	22±1	3007±291	46,8±8,8	69,3±5,7	37,7±4,4	74,1±13,5	33,1±4,0	26,0±4,5	1,38±0,22	2,76±0,35	0,76±0,10	8,66±0,70
	min	4520	6300	18	1694	20,0	52,1	20,3	21,0	22,0	7,7	0,72	1,70	0,28	6,18
	max	16520	15000	28	4394	101,4	100,5	59,8	137,1	53,4	42,9	2,60	4,60	1,18	11,37
почки	M±m	5305±517	4230±163	543±33	739±42	11,7±1,5	78,1±11,1	56,8±4,3	38,8±6,0	62,64±6,93	13,1±1,9	0,26±0,03	2,15±0,42	0,38±0,03	4,75±0,30
	min	2984	3557	396	593	4,0	48,5	37,9	22,4	43,87	4,2	0,13	0,36	0,29	3,89
	max	7987	4960	741	996	17,9	149,4	79,4	78,6	112,53	18,8	0,41	4,12	0,54	6,26
листья [10, 11]		14100-19700	9800-10500	–	7300-8300	58,3-66,5	33,5-53,2	4,2-5,4	73,9-101	1,03-2,97	–	–	–	–	6,51-8,14
МДУ в кормах [12]		–	–	–	–	–	100	5	10	1	–	0,1	0,60	–	–

Примечание «–» нет данных.

Секция 8. Биогеохимические проблемы Арктики

В водах обнаружены признаки загрязнения Cu, Zn, Cd, Pb и Ni. Максимальный уровень превышения предельно-допустимой концентрации (10.3 ПДКр.), и наибольшая частота случаев превышения норматива (100% исследованных проб вод) выявлены по Cu. Средний уровень концентрации Cu в поверхностных водах превысил ПДКр. в 7 раз (табл. 1).

Основа питания белых куропаток – древесные, веточные корма. Главные питательные вещества организм птиц получает из камбиальных слоев, коры, почек, сережек, хвои [13]. Низкорослая форма ивы – *S. lanata* встречается в растительном покрове всех исследуемых участков и входит в кормовой рацион куропаток. Сравнительный анализ полученных результатов с литературными данными [10, 11] показал уменьшение (в два раза) содержания Mg в исследуемых образцах листьев, что возможно связано с уменьшением содержания фотосинтетических пигментов под влиянием техногенных факторов. Также наблюдается значительное увеличение содержания Cu (>10 раз) и Ni (>20 раз). Обнаружены высокие концентрации Cd. Отсутствие корреляционной связи между содержанием подвижных форм соединений этих ХЭ в почве и содержанием в растениях свидетельствует о фолитарном поглощении.

Таблица 3

Содержание химических элементов (M±m) в теле *L. lagopus*

ХЭ мг/кг	Грудные мышцы		Сердце		Плоские кости		Трубчатые кости	
	сырая масса	сухое в-во	сырая масса	сухое в-во	сырая масса	сухое в-во	сырая масса	сухое в-во
Ca	155±17	481±53	93±20	333±71	31101±1641	63447±3347	55871±4221	97216±7345
K	8134±574	25174±1777	3966±522	14164±1865	4492±89	9164±181	4398±188	7653±327
Na	1134±123	3508±380	817±80	2917±285	1628±100	3321±205	2126±162	3698±282
Mg	689±66	2131±204	294±49	1052±175	288±28	587±57	703±87	1223±151
Mn	0,45±0,07	1,4±0,2	0,14±0,01	0,50±0,01	0,2±0,1	1,2±0,5	0,3±0,2	0,9±0,3
Fe	121±11	373±34	75±2	269±7	1,2±0,3	2,8±0,7	1,6±0,5	2,8±0,9
Cu	7,98±0,61	24,70±1,88	5,65±0,05	20,19±0,18	—*	—	—	—
Zn	20,8±1,7	64,4±5,2	16,8±1,1	60,1±3,9	8,1±1,2	16,4±2,3	26,4±6,2	45,9±10,9
Ni	0,42±0,06	1,31±0,19	0,10±0,04	0,35±0,13	1,0±1,2	2,0±0,3	1,8±0,2	3,2±0,4
Sr	0,18±0,03	0,57±0,09	0,1±0,01	0,36±0,02	62,2±6,2	126,8±12,6	64,7±5,0	112,5±8,7
Cd	0,33±0,08	1,02±0,24	0,25±0,11	0,88±0,39	0,21±0,09	0,43±0,18	0,19±0,04	0,34±0,07
Pb	0,52±0,08	1,62±0,24	0,17±0,02	0,62±0,09	3,9±0,5	8,0±1,0	6,1±0,8	10,5±1,4
Li	0,07±0,02	0,21±0,05	—	—	1,70±0,11	3,47±0,22	2,64±0,19	4,59±0,33
Co	0,20±0,02	0,61±0,06	0,06±0,02	0,22±0,05	—	—	—	—
Cr	0,34±0,04	1,04±0,12	0,12±0,01	0,40±0,04	—	—	—	—

Примечание«—» содержание ХЭ находится ниже предела обнаружения анализа

Концентрации металлов в большинстве органов птиц отражают интенсивность загрязнения территории [14]. В исследуемых образцах тканей и органов белой куропатки максимальные концентрации Ni и Pb (как остеотропного элемента) [14], обнаружены в скелете (табл. 3), Cu, Cd и Zn – в скелетных мышцах и сердце. Учитывая способность Cu и Cd максимально аккумулироваться в печени и почках [14, 15, 16], прогнозируемое содержание Cd в печени в среднем 27 мг/кг, в почках – 204 мг/кг. Согласно гигиеническим требованиям [17], в среднем выявлено превышение допустимых уровней содержания меди, кадмия и свинца (МДУ Cd – 0,05 мг/кг, Cu – 5 мг/кг, Pb – 0,5 мг/кг сырой массы) в птице. Наиболее опасное превышение (в среднем в 7,3 раза) обнаружено для кадмия.

Комплексное эколого-биогеохимическое исследование компонентов экосистем территории вблизи г. Норильска показало сильное загрязнение снегового, почвенного покрова, поверхностных вод и растительности Cu и Ni. В растительности и тканях куропатки обнаружено опасное накопление кадмия. Систематическое потребление в пищу мяса куропатки потенциально опасно для человека как дополнительный (к воздушному) источник кадмия.

Литература

1. Карпенко Л.В., Анискина А.А., Пермьякова Г.В. Состояние растительности болот в зоне техногенного воздействия Норильского горно-металлургического комбината // География и природ. ресурсы. 2012. №1. С. 56-62.
2. Баимова С.Р. Тяжелые металлы в системе "почва-растения-животные" в условиях Башкирского Зауралья. Дис. канд. биол. наук. Уфа, 2009. 151 с.
3. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 181 с.
4. ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.
5. Ринькис Г.Я. Методы анализа почв и растений. Рига: Зинатне, 1987. 174 с.
7. ГОСТ Р 53642-2009. Мясо и мясные продукты. Метод определения массовой доли общей золы.
8. МУ 01-19/47-11-92. Методические указания по атомно-абсорбционным методам определения токсических элементов в пищевых продуктах.
9. Московченко Д.В. Геохимия ландшафтов севера Западно-Сибирской равнины: структурно-функциональная организация вещества геосистем и проблемы экодиагностики: автореф. дис. ... д-ра геогр. наук. Санкт-Петербург, 2010. 33 с.
10. Ермолов Ю.В., Махатков И.Д., Худяев С.А. Фоновые концентрации химических элементов в снежном покрове центрального сектора Западной Сибири // Оптика атмосферы и океана. 2014. Т. 27. № 09. С. 790-800.
11. Игошина Т.И., Алексеева-Попова Н.В., Секретарева Н.А. О накоплении минеральных элементов представителями семейств *Salicaceae* и *Ericaceae* на известковых и силикатных породах (Юга-Восток Чукотского полуострова) // Ботанический журнал. 1996. Т. 81. №1. С. 38-48.
12. Дроздова И.В. Особенности накопления минеральных элементов кустарниками и кустарничками полярного Урала на разных типах горных пород // Ботанический журнал. 2005. Т. 90. №1. С. 40-54.
13. Ветеринарно-санитарный норматив «Показатели безопасности кормов». Постановление Министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь. 6 сентября 2005 г №50.
14. Потапов Р.Л. Тетеревиные птицы. Л., 1990. 240 с.
15. Бельский Е. А. Экология птиц импактных регионов: автореф. дис. д-ра. биол. наук. Екатеринбург, 2010. 39 с.
16. Myklebust I., Pedersen H.C. Accumulation and Distribution of Cadmium in Willow Ptarmigan // Ecotoxicology, 1999. №8. P. 457-465.
17. Pedersen H.C. et al. Accumulation of heavy metals in circumpolar willow ptarmigan (*Lagopus l. Lagopus*) populations // Science of the Total Environment, 2006. Vol. 371. P. 176-189.
18. СанПин 232.560-96. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов.

П.В. Кочкарев

**ДИНАМИКА МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА В ОРГАНАХ И
ТКАНЯХ ДИКОГО СЕВЕРНОГО ОЛЕНЯ ВО ВРЕМЯ СЕЗОННЫХ
МИГРАЦИЙ НА ТАЙМЫРЕ**

P.V.Kochkarev

**DYNAMICS OF TRACE ELEMENT COMPOSITION IN ORGANS AND
TISSUES OF WILD REINDEER DURING SEASONAL MIGRATIONS IN
TAIMYR**

Государственный природный биосферный заповедник «Центральносибирский»,
Красноярский край, п. Бор, E-mail: kopavel57@mail.ru.

Аннотация. Проведен анализ содержания микроэлементов в органах и тканях северного оленя при осуществлении миграций с зимних пастбищ на летние и обратно. Осуществлен сравнительный анализ микроэлементного содержания в органах оленей из различных группировок на Таймыре. Выявлено некоторое влияние Норильского промышленного района.

Abstract. The analysis of the trace element content in organs and tissues of reindeer during migrations from winter to summer pastures and back was made. A comparative analysis of the microelement content in the bodies of reindeers from different groups on the Taimyr Peninsula was performed. Some influence of the Norilsk industrial district was noted.

Дикий северный олень (*Rangifer tarandus* L.1758) на Таймыре представлен многотысячной популяцией (самой крупной в ЕвроАзии), [4,5]. Совершает огромные миграции в течении года от 800 до 4300 км. Материал собран нами в период 2006 и 2014г.г. на Западном Таймыре и на Восточном Таймыре.

В современное время в объектах биосферы: почве, растениях, животных, происходит интенсивное накопление редких и рассеянных элементов в количествах, значительно превышающих их природные кларки, что представляет реальную угрозу существованию человека и развитию живых организмов. Большой интерес представляют данные о биоаккумуляции тяжелых металлов у охотничьих животных, которые используются в питание человеком. Учитывая нахождение на западном Таймыре Норильского промышленного района с его предприятиями цветной металлургии, теплоэнергетики и большого количества автотранспорта, природная экосистема испытывает гигантские антропогенные нагрузки, связанные с выбросами (аэрогенными переносами поллютантов), сбросами в водные источники и водоемы. По данным [8], суммарный выброс загрязняющих веществ ГМК «Норильский никель» составляет более 2 млн.тонн в год, из них 96,1 % диоксид серы остальное газообразные, жидкие и твердые вещества в т.ч. и тяжелые металлы (ТМ). В зависимости от преобладающих ветров, выпадающие ТМ наиболее интенсивно покрывают поверхность вокруг Норильского промышленного района на расстояние до 70-90 км [8]. На этом расстоянии находятся часть зимних пастбищ западной Таймырской группировки дикого северного оленя. В этой зоне, проникновение экотоксикантов в организм оленей происходит с воздухом, водой и пищей.

Огромна и преобразовательная роль растений, заключающаяся в изменении формы нахождения элементов в окружающей среде [1,2]. Растения основной источник питания северных оленей. Попадающие в организм токсикоэлементы разносятся током крови по жизненно важным органам и тканям, аккумулируясь в них, влияют на качество получаемой продукции потребляемой населением.

Дикий северный олень, это объект промышленной охоты для многих охотничьих предприятий Таймырского Долгано-Ненецкого муниципального района. Здесь в 80-е годы прошлого века добывалось 80-100 тыс. особей оленя ежегодно. В настоящее время добыча различными охотпользователями составляет 25-37 тыс. особей, индивидуальными

охотниками и коренными малочисленными народами 12-15 тыс.особей. Большая часть добытой продукции поступает на перерабатывающие предприятия города Норильска и на столы местных жителей. По нашим данным 15-25% добытой продукции вывозится за пределы Таймыра, в города Красноярск, Новосибирск, Улан-Удэ, Санкт-Петербург. Качество получаемой продукции и ее безопасность для населения, первостепенные задачи, решаемые надзорными органами. С этой целью нами произведен мониторинг содержания ТМ в организме оленей одной популяционной группы в период нахождения на зимних, переходных и летних пастбищах. Для исследования, мы отбирали материал у стад оленей, двух больших группировок (Западно Таймырской и Восточно Таймырской). Пастбища двух группировок несколько отличны друг от друга. Западно Таймырская находится в относительной близости от предприятий Норильского ГМК, тогда как Восточно Таймырская обитает на значительном удалении.

Западная группировка зимует в Северных предгорьях плато Путоран и в дальнейшем совершающих миграции через реки Дудыпта, Пясины и останавливается на летние пастбища в районе верховий рек Тарей, Хутудабига. В 70-х годах это была так называемая Тарейская группировка оленей [4,5,6]. Произведен отбор проб оленей совершавших миграции с севера на юг и обратно. Всего собрано более 700 проб.

Произведенный анализ содержания ТМ в органах и тканях взрослых оленей показывает, что уровень ТМ начинает снижаться по мере движения диких северных оленей на север, особенно наглядно это видно на таких металлах как **Cd** и **Pb** (табл.1), это объясняется тем, что содержание ТМ в растениях, произрастающих на значительном удалении от источников загрязнения, снижается. И потребление ТМ северным оленем с растительными кормами значительно падает. Особенно наглядно снижение **Pb** наблюдается в сердце, легких, печени, почках (органы представлены в таком порядке, в котором происходит снижение уровня **Pb** по мере продвижения диких северных оленей на север).

Таблица 1

Содержание ТМ в тканях и органах диких северных оленей на различных пастбищах Западного Таймыра

Вид пастбищ	Содержание ТМ мг/кг сухого в-ва (M±m)					
	Cd			Pb		
	мышцы	почки	печень	мышцы	почки	печень
Зимнее	0,016±0,002	1,46±0,05	0,48±0,08	0,18±0,04	0,25±0,08	0,28±0,04
Весенние переходные	0,014±0,003	1,24±0,06	0,35±0,04	0,16±0,02	0,18±0,04	0,21±0,03
Летние	0,009±0,002	1,05±0,03	0,24±0,06	0,05±0,004	0,08±0,005	0,11±0,05
Осенние переходные	0,008±0,001	0,7±0,05	0,16±0,05	0,03±0,005	0,07±0,004	0,07±0,002

Аналогичные наблюдения сделаны исследователями и на диких утках, при отсутствии хронического поступления Pb в организм птиц этот элемент постепенно выводится из организма [3].

По нашему мнению, у диких северных оленей также как и у белых куропаток, о чем упомянуто нами в более ранних исследованиях [7], обитающих в импактной зоне на протяжении многих десятилетий в условиях хронического воздействия поллютантов, произошли адаптации на физиологическом и биохимическом уровне. Эти адаптации препятствуют накоплению летальных доз поллютантов.

Восточная Таймырская группировка обитающая по бассейну реки Хатанга менее подвержена влиянию Норильского промышленного района (таблица 2). Но на нее

Секция 8. Биогеохимические проблемы Арктики

оказывает влияние геохимическая провинция. Содержание **Fe** в органах и тканях этой группировки оленей на 60-80% выше, чем у оленей с Западного Таймыра. Содержание **Ni**, **Cu** достоверно отличаются от содержания в органах и тканях западных оленей в меньшую сторону.

Таблица 2

Содержание ТМ в тканях и органах диких северных оленей на различных пастбищах Восточного Таймыра

Вид пастбищ	Содержание ТМ мг/кг сухого в-ва (M±m)					
	Cd			Pb		
	мышцы	почки	печень	мышцы	почки	печень
Зимнее	0,005±0,001	0,46±0,05	0,28±0,08	0,12±0,04	0,15±0,08	0,21±0,04
Весенние переходные	0,007±0,003	0,34±0,06	0,15±0,04	0,12±0,02	0,12±0,04	0,11±0,03
Летние	0,009±0,002	0,25±0,03	0,14±0,06	0,02±0,004	0,04±0,005	0,05±0,05
Осенние переходные	0,008±0,001	0,25±0,05	0,14±0,05	0,03±0,005	0,04±0,004	0,04±0,002

Литература

1. Вернадский, В.И. Биосфера / В.И. Вернадский. – М.: Мысль, 1967. – 348 с.
2. Вернадский, В.И. Химическое строение биосферы земли и ее окружения / В.И. Вернадский. – М., 1965. – 374 с.
3. Е.К. Еськов, М.Д. Еськова, В.А. Кирьякулов, Ю.П. Фомичев Динамика резорбции свинца, массы тела, и жизнеспособность уток, заглотивших картечь. Вестник охотоведения Т.8.№ 2, 2011 С. 125-130.
4. Колпащиков Л.А. Дикий северный олень Таймыра (особенности экологии и рациональное использование ресурсов): Автореферат. дис. на соиск. учен. степени канд.биол.наук- М., 1982.-23с.
5. Колпащиков Л.А. Таймырская популяция дикого северного оленя(биологические основы управления и устойчивого использования ресурсов): Автореферат. дис. на соиск. учен. степени докт.биол.наук- Норильск, 2000.-48с.
6. Колпащиков Л.А. Олень северный // Фауна позвоночных животных плато Путоран. М. 2004.-С. 369-377.
7. Кочкарев П.В. Содержание тяжелых металлов в органах и тканях белых куропаток (*Lagopus lagopus* L.1857) на зимних пастбищах западного Таймыра. Проблемы биогеохимии и геохимической экологии № 2(19), 2012 С.118-120.
8. Савченко В.А., Новицкий М.А. Современный климат Норильска. М.: «ИПФ»Гарт», 2003.- 168 с.

Научное издание

**БИОГЕОХИМИЯ ТЕХНОГЕНЕЗА И СОВРЕМЕННЫЕ
ПРОБЛЕМЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭКОЛОГИИ**

(в двух томах)

Т. II

Труды IX Международной биогеохимической школы
(24-28 августа 2015 г., Барнаул)

Подготовка оригинал-макета – Д.Н. Трошкин

Подписано в печать 01.08.2015. Формат 60x84/16.

Бумага офсетная. Усл. п. л. 18,83

Тираж 500 экз. Заказ __.

Институт водных и экологических проблем СО РАН
656038, г. Барнаул, ул. Молодежная, 1

Отпечатано в типографии ООО «Пять плюс»
656049, г. Барнаул, ул. Крупской, 97
тел. (385-2) 62-85-57, e-mail: fiveplus07@mail.ru