

АККУМУЛЯЦИЯ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ Г. КАЛИНИНГРАДА

Масленников П.В., Скрыпник Л.Н.

ФГАОУ ВПО «Балтийский федеральный университет им. И. Канта», 236040, г. Калининград, ул. Университетская, 2, e-mail: pashamaslennikov@mail.ru

Наиболее сильно техногенное воздействие на природную среду и население проявляется в крупных промышленных городах, которые по интенсивности и площади аномалий загрязняющих веществ представляют собой техногенные и биогеохимические провинции. В спектре загрязняющих веществ городской среды тяжелые металлы занимают значительное место, поскольку, не подвергаясь существенной физико-химической и биологической деградации, они накапливаются в поверхностном слое почв, в течение длительного времени остаются доступными для корневого поглощения растениями и активно включаются в процессы миграции по трофическим путям. Цель настоящей работы – исследовать накопление металлов в городских почвах основных геохимических ландшафтов городской среды. В работе представлены результаты исследования накопления металлов (Cu, Pb, As, Co, Cr, V, Zn, Mn, Sr, Ni, Ca, Fe) в аккумулятивном горизонте почв основных функциональных зон г. Калининграда (агрореселителный ландшафт, селителный, промышленно-коммунальный). В качестве контроля использовался – ландшафт рекреации и отдыха (фоновое содержание). Содержание металлов в пробах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе «Спектроскан Макс - G». В городских почвах выявлено значительное превышение фоновых концентраций свинца, марганца, цинка, меди, стронция и никеля (Pb>Cu>Zn>Mn>Sr>Ni). Максимальное содержание поллютантов в городских почвах наблюдалось в промышленных и селителных многоэтажных зонах с повышенной транспортной нагрузкой. Показано, что наибольшее влияние на распределение металлов в аккумулятивном горизонте оказывает pH почвы.

Ключевые слова: загрязнение окружающей среды, тяжелые металлы, почва, функциональные городские зоны.

THE METAL ACCUMULATION IN SOILS OF KALININGRAD

Maslennikov P.V., Skrypnik L.N.

Immanuel Kant Baltic Federal University, 236040, Kaliningrad, Universitetskaya St., 2, e-mail: pashamaslennikov@mail.ru

The hardest technogenic impact appears on the environment and the population in the large industrial cities, which are technogenic and biogeochemical provinces due to area of anomalies pollutants. Heavy metals occupy a significant place in the spectrum of urban environment pollutants. These pollutants accumulate in the surface layer of the soil and do not undergo significant physical, chemical and biological degradation, so for a long time remain available for plants root uptake and they are actively involved in the processes of migration through trophic pathways. The purpose of this work is to investigate the accumulation of metals in urban soils of basic geochemical landscapes of the urban environment. The paper presents study results of such metals accumulation (Cu, Pb, As, Co, Cr, V, Zn, Mn, Sr, Ni, Ca, Fe) in soils accumulative horizon of major functional areas of Kaliningrad (agro residential landscape, residential, industrial and municipal). The control (basic) zone was recreation landscape (background value). The metals concentration was determent by X-ray fluorescence analysis on the «Spectroscan Max - G». The significant excess of background concentrations of lead, manganese, zinc, copper, nickel and strontium were found in urban soils (Pb> Cu> Zn>Mn>Sr> Ni). The maximum content of metals in soil was observed in the industrial, residential landscape and multi-storey residential areas with high traffic load. Shown that a significant impact on the distribution of metals in accumulative horizon has a soil pH.

Keywords: environmental pollution, heavy metals, soil, functional urban areas.

Урбанизацию можно охарактеризовать как глобальный социально-экономический процесс, сопровождающийся глубоким антропогенным изменением природной среды, заменой естественных экосистем урбоэкосистемами. Наиболее сильно техногенное воздействие на природную среду и население проявляется в крупных промышленных

городах, которые по интенсивности и площади аномалий загрязняющих веществ представляют собой техногенные и биогеохимические провинции [6; 8;14].

В спектре загрязняющих веществ городской среды тяжелые металлы (ТМ) занимают значительное место, поскольку, не подвергаясь существенной физико-химической и биологической деградации, они накапливаются в поверхностном слое почв, в течение длительного времени остаются доступными для корневого поглощения растениями и активно включаются в процессы миграции по трофическим путям. Поступив в почву, ТМ распределяются в ней между твердой и жидкой фазами. В жидкой фазе (почвенном растворе) ТМ присутствуют в виде гидратированных свободных ионов или растворимых минеральных, органо-минеральных комплексов и являются наиболее мобильными и доступными для поглощения корнями растений. В твердой фазе они находятся в обменно- и необменно-связанном состоянии, входят в состав тонкодисперсных минеральных частиц и гумусового вещества, поглощаются аморфными и окристаллизованными гидроксидами Fe, Mn и Al, являются составной частью малорастворимых соединений [2;13].

Тяжелые металлы при избыточном попадании в объекты окружающей среды ведут себя как токсиканты и экотоксиканты. При этом к токсикантам относятся элементы и соединения, оказывающие вредное воздействие на отдельный организм или группу организмов, а экотоксикантами являются элементы или соединения, негативным образом воздействующие не только на отдельные организмы, но и на экосистему в целом [3]. К ряду ТМ относятся такие токсичные металлы, как кадмий, свинец, никель, хром, ртуть, мышьяк и др. В состав ТМ также входят металлы, жизненно необходимые для минерального питания растений (цинк, железо, марганец, медь). Однако при повышенных содержаниях в растениях и жизненно необходимые металлы становятся опасными [5; 11; 12; 15].

Изучение накопления ТМ в важнейшем компоненте урбоэкосистемы – почвах позволяет получить реальное представление об интенсивности процессов техногенеза и основных миграционных потоках этих токсикантов на урбанизированной территории.

Цель настоящей работы – исследовать накопление металлов в городских почвах основных геохимических ландшафтов городской среды.

Материал и методика исследования. В работе исследовалось накопление металлов (Cu, Pb, As, Co, Cr, V, Zn, Mn, Sr, Ni, Ca, Fe) в аккумулятивном горизонте почв г. Калининграда. Район исследования – основные геохимические ландшафты областного центра. В качестве контрольного использовались ландшафты рекреации и отдыха, обладающие минимальной техногенной нагрузкой и природным фоновым уровнем поллютантов. Удаленность фоновых участков – 40–50 км от крупных промышленных источников загрязнения окружающей среды (г. Светлогорск).

Отбор почвенных проб проводился из верхнего аккумулятивного горизонта мощностью от 0 до 10 см методом конверта [1;10]. Содержание металлов в пробах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе «Спектроскан Макс-G» (ООО НПО «Спектрон», Россия). Образцы почв для анализа подготавливали в соответствии с методикой М049-П/10 [7]. Содержание металлов определялось в сухих не озоленных пробах, измельченных с помощью дискового истирателя ЛДИ-60М до крупности частиц 71 мкм. Анализ проводился в трехкратной биологической повторности. Полученные данные обработаны статистически, данные на графиках и таблицах представлены в виде средних арифметических значений и их стандартных ошибок. Статистическая значимость различий между вариантами определяли с помощью t-критерия Стьюдента ($p \leq 0,05$). Корреляционный анализ проводили с помощью критерия Пирсона.

Полученные результаты и их обсуждение. Почва служит естественным барьером на пути ТМ, сдерживая их поступление в растения и миграцию в сопредельные среды. Поэтому наиболее пристального внимания заслуживает установление количественных параметров содержания элементов в почвах – начальном звене пищевой цепи. В миграции химических элементов важны техногенные условия изучаемых городских ландшафтов. В связи с этим содержание металлов анализировалось в аккумулятивном горизонте почв основных функциональных зон города (агроселитебный ландшафт, селитебный, промышленно-коммунальный). В качестве контроля использовался ландшафт рекреации и отдыха.

Селитебная зона (СЛ), занимает до 27 % (2833 га) и на её территории формируются техногенные педогеохимические аномалии, контрастность которых зависит от высоты и расположения сооружений. Жилые здания служат механическим барьером на пути воздушных потоков и напрямую влияют на особенности поступления, перемещения, накопления и выноса загрязняющих химических элементов [10]. Агроселитебный ландшафт (АСЛ) включает индивидуальную застройку в сочетании с приусадебными участками (дачи, садовые и огородные участки), его доля в структуре городских территорий весьма существенна и составляет 15 % (2398 га) [10]. Промышленно-коммунальные и транспортные территории (ПКитЛ) занимают 15 % городской площади (2430 га). Ландшафты предприятий характеризуются сильной деградацией биологического круговорота веществ – источником техногенной эмиссии и аккумуляции поллютантов [10]. Ландшафты рекреации и отдыха (ЛРО) испытывают наименьшую атмотехногенную нагрузку, в них еще велика роль биогенной миграции. В Калининграде они занимают 16 % и располагаются в центре, и на окраинах города.

В последнее время изучению состояния почвенного покрова городских экосистем отводится все большее внимание [2]. Известно, что на миграцию химических элементов существенное влияние оказывают тип почвы и её физико-химические параметры [10]. В настоящее время почвенный покров урбоэкосистем г. Калининграда подвержен серьезным изменениям. По степени антропогенной трансформации почвы г. Калининграда относятся к поверхностно преобразованным урбопочвам, глубоко преобразованным урбаноземам и искусственно созданным техноземам. На территориях лесопарков и старых парковых насаждений еще сохраняются естественные почвы разной степени нарушенности. Значительные территории города распаханы и заняты агроземами – дерново-подзолистыми, слабоподзолистыми, а также дерново-глеевыми почвами разной степени окультуренности [4].

Образцы гумусово-аккумулятивного горизонта, отобранные на территории города, по гранулометрическому составу представляют собой в основном пески или супеси. По окислительно-восстановительным условиям миграции тяжелых металлов участки ЛРО, СЛ, ПКитЛ представлены геохимическими ландшафтами с окислительными условиями, АСЛ – ландшафтами с восстановительной обстановкой. По кислотно-щелочным условиям: pH_{KCl} городских почв – слабощелочная (7-8); pH_{KCl} контрольного участка (ЛРО) – нейтральная (6-7). С учетом геоморфологических особенностей исследовательские участки представлены: СЛ – трансэлювиальными геохимическими ландшафтами; ПКитЛ – трансаккумулятивными; ЛРО, АСЛ – элювиальными ландшафтами.

Для оценки степени загрязнения городских почв металлами исследовался фоновый уровень поллютантов. Природное содержание металлов в почвах и растениях Калининградской области изучено не достаточно, причина тому – отсутствие систематических исследований, единых методов анализа, не полное описание районов наблюдения и периодов осреднения концентраций [9;10]. В связи с этим условно фоновые концентрации металлов в почвах и растительности определяли с помощью фоновых аналогов. Данные по содержанию фоновых концентраций металлов и их уровень в почвах, подверженных городскому атмотехногенному загрязнению, представлены в табл.1–2.

Таблица 1

Содержание металла (мг/кг) в аккумулятивном горизонте почв (0-10 см) различных функциональных зон г. Калининграда (n=9, p<0.05)

Тип ландшафта	Элемент, мг/кг					
	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni
ЛРО	30,6±3,5	18,4±2,0	7,8±0,7	49,4±0,5	20,3±0,2	9,1±0,9
АСЛ	36,3±3,9	23,7±2,4	8,6±0,9	108,2±10,5	25,6±2,4	17,1±1,8
АСЛ	40,2±3,9	29,4±2,9	9,5±0,9	128,6±12,9	31,2±3,1	20,2±1,9
СЛ	47,7±4,8	48,6±4,3	11,6±1,8	98,7±10,8	30,4±3,0	13,1±1,4

СЛ	53,8±5,2	52,7±5,3	10,2±0,9	125,7±12,6	39,5±4,0	16,8±1,7
ПКитЛ	57,4±5,8	75,6±8,2	9,8±0,9	147,5±14,8	34,4±3,6	14,6±1,6
ПКитЛ	73,5±7,6	86,7±8,9	14,3±1,5	135,8±13,6	48,2±4,5	19,8±1,7
ПКитЛ	80,6±8,9	108,4±10,8	12,5±1,6	154,7±11,8	73,2±6,7	21,4±1,5

Примечание: ЛРО – Ландшафты рекреации и отдыха (фон); СЛ – Селитебный ландшафт, ПКитЛ – Промышленно-коммунальный и транспортный ландшафт.

Показано, что в образцах почв г. Калининграда выявлено значительное превышение фоновых значений свинца, цинка, меди, марганца, стронция и никеля. Распределение указанных элементов в составе почвенных аномалий по коэффициенту концентрации образует убывающий ряд: $Pb > Cu > Zn > Mn > Sr > Ni$. Максимальное содержание поллютантов наблюдалось в промышленных и селитебных многоэтажных зонах с повышенной транспортной нагрузкой (ПКитЛ). Концентрация металлов в верхнем слое почвы ПКитЛ превышала фоновый показатель: Pb – в 5,9 раза, Cu – в 3,6 раза, Zn – в 3,1 раза, Mn и Sr – в 2,6 раза, Ni в 2,4 раза. В селитебной зоне (СЛ) содержание Pb, Mn, Zn, Sr, Cu и Ni в аккумулятивном горизонте почв было ниже, но также превосходило их фоновый уровень в среднем в 1,4–2,9 раза. Максимальные концентрации Cr и V отмечены для агроселитебных, селитебных малоэтажных зон (АСЛ). Содержание металлов в пробах почв агроселитебной зоны было выше фона: хрома в 2,0 раза, ванадия – в 3,4 раза. Содержание Pb, Sr и Cu в агроселитебной зоне было минимальным, содержание других металлов превышало фон: Mn – в 1,8; Ni – в 2,2; Zn – в 2,6 раза.

Таблица 2

Содержание металла (мг/кг) в аккумулятивном горизонте почв (0–10 см) различных функциональных зон г. Калининграда (n=9, p<0.05)

Тип ландшафта	Элемент, мг/кг					
	Co	Fe ₂ O ₃	MnO	Cr	V	CaO
ЛРО	3,9±0,4	<НПКО	236,8±24,2	33,6±3,8	20,3±2,4	<НПКО
АСЛ	4,9±0,5	<НПКО	321,7±31,4	67,1±6,5	69,4±6,8	<НПКО
АСЛ	4,8±0,5	<НПКО	421,2±41,6	54,4±5,5	51,3±5,0	<НПКО
СЛ	5,1±0,5	<НПКО	571,6±56,3	36,2±3,8	12,6±1,3	<НПКО
СЛ	5,3±0,5	<НПКО	592,8±57,2	40,4±4,1	18,7±1,9	<НПКО
ПКитЛ	5,7±0,6	<НПКО	612,7±62,4	42,7±4,8	22,6±2,4	<НПКО
ПКитЛ	5,5±0,6	<НПКО	427,8±43,4	48,6±4,8	34,7±3,6	<НПКО
ПКитЛ	5,1±0,7	<НПКО	624,2±70,3	38,3±4,3	26,4±2,7	<НПКО

Примечание: ЛРО – Ландшафты рекреации и отдыха (фон); СЛ – Селитебный ландшафт, ПКитЛ – Промышленно-коммунальный и транспортный ландшафт.

Содержание Co и As в пробах почв разных участков варьировало незначительно и не имело достоверных различий по сравнению с фоном. Содержание оксида кальция и железа в почвенных пробах было ниже предела количественного определения. Анализ накопления металлов в аккумулятивном почвенном горизонте выявил высокую положительную корреляционную зависимость между содержанием в почве отдельных элементов. Показана высокая корреляция между содержанием в почве Pb и Sr ($r \approx 0,98$), Pb и Cu ($r \approx 0,90$), Pb и As ($r \approx 0,81$). Между содержанием других элементов и накоплением Pb в почве степень

сопряженности уменьшалась (Co/Mn/Zn, $r \approx 0,76-0,67$). Для Co и Ni отмечена высокая корреляция между их содержанием и накоплением Zn в почве ($r \approx 0,82-0,84$). Для Cu и As – высокая корреляция между их содержанием и накоплением Sr ($r \approx 0,87-0,93$). Высокая положительная корреляционная зависимость выявлена между содержанием Cr и V ($r \approx 0,96$).

Накопление тяжелых металлов в аккумулятивном горизонте городских почв зависит не только от техногенной нагрузки среды, но и от физико-химических параметров депонирующей поверхности почвенного горизонта. Наибольшее влияние на распределение металлов в аккумулятивном почвенном слое оказывает pH. Исследования кислотно-щелочных условий показали, что pH почвенного раствора пробных участков – слабощелочная (7–8); pH контрольного участка – нейтральная (6–7). В целом реакция почвенного раствора городских ландшафтов и исследовательских участков отражает тенденцию к подщелачиванию городских почв. Уже сейчас для 88,0 % городской территории г. Калининграда характерна слабощелочная реакция почвенного раствора (7,5–8,0). И только 10,0 % городских почв имеют слабокислый pH (5,5–6,5), а 2,0 % почв имеют нейтральную реакцию [10].

Переход от фоновой кислой среды к слабо и средне щелочным значениям pH, вследствие процессов карбонитизации почв г. Калининграда, приводит к формированию щелочного геохимического барьера и к связыванию многих металлов-поллютантов в труднорастворимые карбонаты. Вынос и миграционная способность Pb, Ni, Cu, Cr, Cd в таких условиях сильно нарушается, что и приводит к их аккумуляции в верхнем почвенном горизонте, вызывая трансформацию почвенно-геохимической структуры урбозкосистем г. Калининграда. Для свинца такая зависимость между pH и накоплением в аккумулятивном почвенном слое почти линейна [10], что в целом объясняет его наибольшую активность в накоплении в почве, по сравнению с другими металлами.

Заключение. Поступление ТМ с техногенными выбросами – существенный фактор загрязнения урбозкосистем, о чем свидетельствуют данные по их аккумуляции в почвенном аккумулятивном горизонте. О выраженном техногенном загрязнении городских почв свидетельствует значительное превышение в них фоновых концентраций свинца, марганца, цинка, меди, стронция и никеля. Распределение указанных элементов в аккумулятивном почвенном горизонте по коэффициенту концентрации образует убывающий ряд: $Pb > Cu > Zn > Mn > Sr > Ni$. Максимальное содержание поллютантов в городских почвах наблюдалось в промышленных и селитебных многоэтажных зонах с повышенной транспортной нагрузкой.

Накопление тяжелых металлов в аккумулятивном горизонте городских почв зависит не только от техногенной нагрузки среды, но и от физико-химических параметров депонирующей поверхности почвенного горизонта. Наибольшее влияние на распределение металлов в аккумулятивном почвенном слое оказывает рН. Переход от фоновой кислой среды к слабо и средне щелочным значениям рН, вследствие процессов карбонитизации почв г. Калининграда, приводит к формированию щелочного геохимического барьера и к связыванию многих металлов-поллютантов в труднорастворимые карбонаты.

Список литературы

1. Ващейкин А.С., Садовников П.В., Куркина М.В., Дедков В.П. О содержании тяжелых металлов в почвогрунтах урбанизированных экосистем Калининграда // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. – 2014. – № 1. – С. 86-92.
2. Головатый С.Е., Лукашенко Н.К, Ковалевич З.С. Содержание миграционно-активных форм свинца в дерново-подзолистых и торфяных почвах // Экологический вестник: научно-практический журнал. – 2010. – № 3. – С. 15-23.
3. Дедков В.П., Масленников П.В., Гребенев Н.Н. Содержание антоцианов как показатель нефтяного загрязнения растений и растительных сообществ дюн Куршской косы // Вестник Российского государственного университета им. И. Канта. – 2006. – № 1. – С. 102-108.
4. Куркина М.В., Дедков В.П., Уманский А.С. Характеристика почвенно-растительного покрова экосистем Калининградского полуострова // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. – 2013. – № 1. – С. 114-119.
5. Масленников П.В. Экологические аспекты накопления антоциановых пигментов в растениях : автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Калининград, 2003.
6. Масленников П.В., Чупахина Г.Н., Дедков В.П., Куркина М.В., Садовников П.В., Мельник А.С. Аккумуляция цинка в растениях урбоэкосистем Калининграда // Растительные ресурсы. – 2014. – Т.50. – № 4. – С. 83-98.
7. Методика выполнения измерения массовой доли металлов и оксидов металлов в порошковых пробах почв рентгенофлуоресцентным методом. М049-П/10. СПб.: ООО НПО «Спектрон», 2010. – 17 с.
8. Неверова О.А. Применение фитоиндикации в оценке загрязнения окружающей среды // Биофизика. – 2010. – Т.1, № 1. – С. 82-92.
9. Панасин В.И., Рымаренко Д.А. Почвенно-агрохимические аспекты распространения микроэлементов в агроландшафтах // Известия Калининградского государственного технического университета. – 2013. – № 31. – С. 177-184.

10. Станченко Л.Ю. Распределение тяжелых металлов в почвах и растительности городских экосистем Калининградской области // Вестник Российского государственного университета им. И. Канта. – 2009. – № 1. – С. 81-85.
11. Чупахина Г.Н., Масленников П.В., Скрыпник Л.Н., Фролов Е.М. Оценка антиоксидантного статуса растений различных экологических групп Куршской косы // Вестник Российского государственного университета им. И. Канта. – 2010. – № 7. – С. 77-83.
12. Чупахина Г.Н., Масленников П.В., Скрыпник Л.Н. Природные антиоксиданты (экологический аспект) : монография. – Калининград: Изд-во БФУ им. И. Канта, 2011.
13. Чупахина Г.Н., Масленников П.В., Мальцева Е.Ю., Фролов Е.М., Бессережнова М.И. Антиоксидантный статус растений в условиях загрязнения кадмием городской среды // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. – 2011. – № 7. – С. 16-23.
14. Чупахина Г.Н., Масленников П.В., Скрыпник Л.Н., Бессережнова М.И. Реакция пигментной и антиоксидантной систем растений на загрязнение окружающей среды г. Калининграда выбросами автотранспорта // Вестник Томского государственного университета. Биология. – 2012. – № 2. – С. 171-185.
15. Шарифзянов Р.Б. Факториальная зависимость содержания тяжёлых металлов в древесных насаждениях на урбанизированной территории // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Сер. Общая биология. – 2011. – № 2. – С. 161-164.

Рецензенты:

Никитина С.М., д.б.н., профессор кафедры биоэкологии и биоразнообразия ФГАОУ ВПО «Балтийского федерального университета им. И. Канта», г. Калининград;
Бедарева О.М., д.б.н., зав. кафедрой агропочвоведения и агроэкологии ФГОУ ВПО «Калининградский государственный технический университет», г. Калининград.