

Химические элементы в процессе минерализации растительных остатков при загрязнении почвы тяжелыми металлами

Т. В. ЖУЙКОВА *, В. С. БЕЗЕЛЬ **, В. А. ЖУЙКОВА *, О. В. ЧАНКИНА ***, К. П. КУЦЕНОГИЙ ***

**Нижнетагильская государственная социально-педагогическая академия
622031, Нижний Тагил, ул. Красногвардейская, 57
E-mail: hbfnt@rambler.ru*

***Институт экологии растений и животных УрО РАН
620144, Екатеринбург, ул. 8-го Марта, 202*

****Институт химической кинетики и горения СО РАН
630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3*

АННОТАЦИЯ

Анализируются процессы минерализации растительных остатков в фоновых и техногенно-нарушенных территориях. Приведен их многоэлементный состав до и после экспозиции в почве, полученный с использованием синхротронного излучения (РФА СИ). Показано, что процесс деструкции сопровождается изменением химического состава растительных остатков. Определены химические элементы, концентрация которых в процессе их инфильтрации из почвы в экспонируемые образцы возрастает. Выявлены агроботанические группы растений, для которых характерна наибольшая инфильтрация.

Ключевые слова: деструкция, растительные остатки, химические элементы, химическое загрязнение.

Устойчивое функционирование природных биоценозов определяется стабильностью биогенного обмена химических элементов, зависящего как от процессов извлечения их из почвенных горизонтов растениями, так и от последующего разложения растительных остатков. Интенсивность вовлечения химических элементов в биогенный обмен и скорость процессов деструкции являются важнейшими показателями состояния природных экосистем, поэтому существует значительное количество публикаций, посвященных данной проблеме. Большое внимание уделяется изучению влияния разнообразных природных

и антропогенных факторов на процессы минерализации органического вещества. Значительная роль в разложении мортмассы отводится соотношению в ней биогенных элементов С, N, P, а также комплексному влиянию таких факторов, как погоднo-климатические и сезонные условия, уровень кислотности почв, содержание токсикантов, и ряда других характеристик, определяющих состояние и обилие почвенных деструкторов, главным образом микробных сообществ и микромицетов, от которых напрямую зависит скорость разложения органического вещества [1–6 и др.].

Как правило, о скорости разложения судят по изменению массы образцов целлюлозы и отмерших растительных остатков, либо по снижению мощности лесной подстилки [7–9].

Разложение отмерших растительных остатков сопровождается высвобождением минерального компонента. В результате именно содержание химических элементов в разлагающейся фитомассе и почве может отражать интенсивность биогенного обмена. Последнее приобретает особый интерес в случае химического загрязнения почв. По мнению большинства авторов, именно избыток химических элементов, прежде всего тяжелых металлов, может ингибировать активность микробных сообществ, замедляя скорость разложения мортмассы. В большинстве работ показано подавление деструкции органического вещества в почвах экосистем, подверженных загрязнению тяжелыми металлами и соединениями серы [10–15 и др.]. Вместе с тем в некоторых случаях отмечен обратный эффект. Например, экспериментально выявлено, что в агроэкосистемах на техногенно-загрязненных почвах процессы минерализации усиливаются, что сопровождается повышением эмиссии CO_2 и окислов азота в атмосферу [16, 17].

В настоящем сообщении рассмотрено изменение элементного состава растительных остатков в градиенте загрязнения почв тяжелыми металлами.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

В природных условиях скорость минерализации органического субстрата определяется особенностями видового состава сообществ, почвенными физико-химическими условиями и связанной с ними активностью мезо- и микрофауны [2]. В рассмотренном нами эксперименте выделены три агроботанические группы (бобовые, злаки, разнотравье). Образцы экспонировали в почвах с различным содержанием металлов, окислов азота и углерода, поступающих воздушным путем.

Исследование выполнено в условиях Среднего Урала (таежная географическая зона, подзона южной тайги). Промышленный комплекс района исследования (Свердловская

обл., г. Нижний Тагил, 60° в. д., 58° с. ш.) представлен предприятиями черной металлургии. Суммарный ежегодный выброс от промышленных источников в конце 90-х гг. составлял 641,3 тыс. т, с 1994 г. отмечено снижение выбросов загрязняющих веществ от стационарных источников до 200 тыс. т. Приоритетный загрязнитель – полиметаллическая пыль в виде окислов (Cr, Ni, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb и др.) [18].

Выделено пять опытных участков, расположенных на разном удалении от основного источника выбросов (ОАО “Нижнетагильский металлургический комбинат”). Фитоценозы, в которых собран растительный материал и проведены полевые опыты, представлены разнотравно-злаковыми и злаково-разнотравными луговыми сообществами вторичного происхождения, возникшими на залежах и меднорудных отвалах промышленных производств [19]. Исходный тип почв на фоновых территориях дерново-подзолистый, разновидность – тяжелый суглинок с различной степенью оподзоленности. В процессе длительного аэрогенного химического загрязнения формируются почвы, по многим параметрам отличные от параметров первоначальных дерново-подзолистых почв. Это следует, например, из параметров рН. По степени кислотности почвы характеризуются как щелочные или сильнощелочные, рН варьирует в диапазоне 7,10–8,47. Подщелачивание почвы на всех участках – результат деятельности металлургического, чугунолитейного, коксохимического производств (производство удобрений), а также огнеупорного и цементного заводов, в выбросах которых содержатся в больших количествах Ca и Mg. В подобных условиях наблюдаются слабая растворимость и низкая подвижность катионов, способствующая накоплению последних в верхних горизонтах почвы. На техногенно-нарушенных территориях в почвах преобладают фракции размером 5,0–10,0 мм, на долю которых приходится от 24 до 67 % (крупнозернистые почвы). Это слаборазвитая, инициальная почва, не свойственная типичным зональным, поскольку она сформирована на залежах и меднорудных отвалах промышленных производств, возраст которых более 45 лет [19]. За этот период сформировался стабильный, хо-

рошо задернованный слой почвы. Толщина перегнойно-аккумулятивного слоя от 2 до 7 см. Содержание гигроскопической влаги в почве снижается с ростом техногенной нагрузки на участках от 6,6 до 2,3 %.

Экстракцию металлов из почвы проводили 5 %-й HNO_3 в соответствии с требованиями методик [20, 21]. Для анализа использовали 2 г сухого субстрата, просеянного через сито с диаметром отверстий 1 мм. Экстракцию металлов проводили 5 %-й HNO_3 , отношение субстрата к экстрагенту 1 : 10, время экстракции 24 ч. В кислотных вытяжках измеряли содержание Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрофотометре AAS 300 фирмы Perkin Elmer [22]. Концентрации подвижных форм металлов в почве исследуемых участков варьировали в следующих пределах, мкг/г: по цинку – от 18 до 901; по меди – от 12 до 950; по свинцу – от 8 до 421,41; по кадмию – от 0,05 до 2,85; по кобальту – от 7 до 124; по марганцу – от 237 до 2365, по железу – от 6,62 до 6247,89, по хрому – от 4,31 до 87,26, по никелю – от 4,51 до 188,84. Общий уровень химического загрязнения почв выражен через суммарную токсическую нагрузку (S_i), которая оценивалась по содержанию в почвах Zn, Cu, Pb, Cd, Co, Ni, Cr, Fe, Mn. В нашем случае показатель изменялся от 1 до 30 относительных единиц (отн. ед.) [19, 23]. В соответствии с уровнем суммарной токсической нагрузки участки объединены в три зоны: фоновую ($S_i = 1,0$ и 3,33 отн. ед.), буферную ($S_i = 6,19$ отн. ед.) и импактную ($S_i = 22,78$ и 30,0 отн. ед.). Названия даны в соответствии с номенклатурой ЮНЕП [24].

При изучении актуальной скорости разложения растительных остатков в качестве экспонируемого материала использовали воздушно-сухую фитомассу агроботанических групп (бобовые, злаки, разнотравье), собранную на двух фоновых и трех техногенно загрязненных территориях. В состав разнотравья входили следующие виды: манжетка обыкновенная (*Alchemilla vulgaris* L.), подмаренник мягкий (*Galium mollugo* L.), мать-и-мачеха обыкновенная (*Tussilago farfara* L.), одуванчик лекарственный (*Taraxacum officinale* Wigg. s.l.), бедронец камнеломка (*Pimpinella saxifraga* L.), осот огородный (*Sonchus*

oleraceum L.), лютик едкий (*Ranunculus acris* L.), подорожник большой (*Plantago major* L.), полынь обыкновенная (*Artemisia vulgaris* L.) и др. В группе злаковых преобладали мятлик болотный (*Poa palustris* L.), овсяница луговая (*Festuca pratensis* Huds.), кострец безостый (*Bromopsis inermis* (Leyss.) Holub.), мятлик луговой (*Poa pratensis* L.), вейник наземный (*Calamagrostis epigeios* (L.) Roth.); бобовые были представлены чинной луговой (*Lathyrus pratensis* L.), клевером луговым (*Trifolium pratense* L.) и средним (*T. medium* L.), горошком мышиным (*Vicia cracca* L.) и заборным (*Vicia sepium* L.) и др.

В градиенте химического загрязнения на различных участках состав агроботанических групп изменялся [25]. Поскольку собранные образцы включали всю фитомассу на выделенных случайным образом участках, то в данной работе речь идет о некоторых интегральных процессах разложения различных агроботанических групп, независимо от их видового состава.

Растительные образцы, высушенные до воздушно-сухого состояния, помещали в пакеты размером 5 × 10 см из капроновой сетки с ячейкой 0,5 мм. Исходная масса образца ($2,001 \pm 0,009$ г). Пакеты закладывали в верхний 3–4-сантиметровый слой почвы на тех же участках, с которых собрана фитомасса. При закладке ножом надрезали слой дернины с минимизацией нарушения напочвенного покрова. Последовательно по трансекте закладывали три варианта по 10 пакетов бобовых, злаков и разнотравья. Расстояние между образцами 30 см. Всего в эксперименте 150 образцов. Продолжительность полевого эксперимента – 4 мес.

Изъятые из почвы пакеты готовили для анализа согласно методическим рекомендациям [26]: тщательно очищали от частиц почвы и тонких корней с помощью скальпеля и кисточки, далее сушили в сушильном шкафу до абсолютно-сухой массы при температуре 105 °C в течение 24 ч. Взвешивания образцов выполнены на электронных аналитических весах (Denver Instrument Compony AA – 200) с точностью 0,001 г. Скорость разложения экспонируемого материала оценивали по убыли массы навески (%).

Далее исследовали элементный состав трех агроботанических групп до и после экс-

понирования методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) на станции элементного анализа Института ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН (накопитель ВЭПП-3). Этот метод благодаря высокой интенсивности синхротронного излучения позволяет определять следовые концентрации в образцах с небольшой массой и без их разрушения. Подготовку образцов для химического анализа и измерение концентрации содержащихся в них элементов проводили по методикам, описанным в работе [27]. Всего проанализировано 65 образцов, выполнено 1365 элемент-анализов.

Значимость различий в концентрациях химических элементов в растительных остатках до и после экспозиции, а также в образцах, экспонируемых в фоновой и загрязненной зонах, оценивали с помощью *U*-критерия Уилкоксона (Манна – Уитни) при $p < 0,05$. Различия в скорости разложения агроботанических групп, экспонируемых в пределах одного участка, определяли однофакторным дисперсионным анализом с вычислением *F*-критерия. Сравнение скорости разложения агроботанических групп на разных по уровню химического загрязнения участках проведено методом множественных сравнений Шеффе (*S*-метод). Зависимость между скоростью разложения растительных остатков и уровнем токсической нагрузки на них оценивали с помощью коэффициента ранговой корреляции Спирмена (R_s). Статистический анализ выполнен в ПСП Statistica-6.0 (StatSoft, Inc. 1984–2001).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Можно предполагать, что скорость минерализации растительных остатков в почвах

и связанного с этим вовлечения химических элементов в биогенный обмен определяется следующими факторами: элементным и биохимическим составом растительного материала, почвенными физико-химическими параметрами (рН почв, концентрация подвижных форм микро- и макроэлементов), активностью почвенной биоты, а также погодноклиматическими условиями [2, 5, 6, 28, 29 и др.].

В нашем случае основными загрязнителями исследуемых территорий являются тяжелые металлы, подвижная форма которых в почвах приведена в табл. 1.

В табл. 2 приведен элементный состав трех агроботанических групп луговых растений, собранных в условиях различного химического загрязнения до их экспозиции в почвах. Естественно, что по мере увеличения загрязненности почв в растениях возрастает концентрация практически всех изученных элементов.

Длительная экспозиция в почвах фонового и загрязненного участков растительных остатков привела к изменению в них концентраций большинства химических элементов (табл. 3). Статистическая значимость этих различий до и после экспозиции образцов приведена в табл. 4. Отметим, что концентрации ряда химических элементов в образцах, экспонируемых на загрязненной территории, превышают фоновые значения (Ca, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Se, Mo, Pb) (рис. 1). Концентрация других ниже фоновых (K, Ni, Br, Rb, Sr, Nb).

Бобовые. На участках фоновой зоны в экспонируемых образцах бобовых возросло содержание большинства химических элементов. Концентрация Ti, Cr, Zr, Nb в экспонируемом материале увеличилась в 20–27 раз. В то же время уменьшилось содержание K, Rb, Br. Различия в концентрациях таких эле-

Т а б л и ц а 1

Средние концентрации подвижных форм основных элементов-загрязнителей в почвах, мкг/г ($M \pm m$)

Зона загрязнения	Содержание металлов, мкг/г		
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
Фоновая	14,43 ± 0,28	19,79 ± 0,89	7,94 ± 2,33
Буферная	101,57 ± 11,13	150,37 ± 12,21	56,12 ± 4,91
Импактная	951,49 ± 236,10	620,68 ± 63,62	193,85 ± 18,34

Концентрации химических элементов в агроботанических группах до экспозиции в почве, мкг/г

Химический элемент	Зона загрязнения											
	фоновая				буферная				импактная			
	Бобовые	Злаки	Разнотравье	Бобовые	Злаки	Разнотравье	Бобовые	Злаки	Разнотравье	Бобовые	Злаки	Разнотравье
K	17712 ± 1134	14294 ± 683	21499 ± 389	12175 ± 974	12642 ± 1691	23834 ± 3272	12327 ± 804	9940 ± 926	20418 ± 437			
Ca	16946 ± 1156	3729 ± 235	14330 ± 1726	23274 ± 2493	5128 ± 843	21497 ± 2297	19906 ± 1827	3428 ± 108	23180 ± 1374			
Ti	6,4 ± 2,2	5,2 ± 2,3	12,1 ± 3,3	8,5 ± 2,2	6,5 ± 0,8	9,3 ± 1,7	20,3 ± 2,3	6,0 ± 0,5	17,6 ± 1,4			
V	0,19 ± 0,02	0,20 ± 0,04	0,41 ± 0,03	0,26 ± 0,12	0,21 ± 0,04	0,38 ± 0,05	0,62 ± 0,06	0,26 ± 0,05	0,65 ± 0,07			
Cr	4,4 ± 1,7	25,1 ± 16,7	4	8,1 ± 2,7	14,2 ± 3,68	13,3 ± 5,5	152 ± 22,3	43,8 ± 9,1	159 ± 11			
Mn	37 ± 1,4	228 ± 26	70 ± 6,3	52 ± 2,6	80 ± 27	70 ± 19	75 ± 2,1	78,5 ± 5,1	95,2 ± 9,3			
Fe	107 ± 13	78 ± 14	157 ± 13	380 ± 53	171 ± 10	477 ± 105	690 ± 27	187 ± 9	610 ± 39			
Co	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,05 ± 0,001	0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,14 ± 0,001	0,05 ± 0,01	0,13 ± 0,001			
Ni	16,3 ± 0,6	2,4 ± 0,4	12,9 ± 2,2	3,6 ± 1,6	1,7 ± 0,4	1,99 ± 0,59	2,81 ± 0,35	1,39 ± 0,11	1,68 ± 0,17			
Cu	9,5 ± 0,37	4,29 ± 0,03	5,92 ± 1,17	7,07 ± 0,20	3,87 ± 0,45	5,83 ± 0,61	6,47 ± 0,32	2,82 ± 0,08	6,33 ± 0,55			
Zn	27,7 ± 3,05	23,3 ± 1,3	44 ± 5,2	61 ± 11	32 ± 4	72 ± 9	34 ± 1,8	20 ± 1,5	40,5 ± 3,4			
As	0,14 ± 0,04	0,17	0,40	0,40 ± 0,10	0,20 ± 0,06	0,32 ± 0,07	0,13 ± 0,07	0,14 ± 0,10	0,28 ± 0,09			
Se	0,16	0,02	0,03	0,07	0,09 ± 0,04	0,16 ± 0,08	0,17 ± 0,06	0,23 ± 0,05	0,28 ± 0,05			
Br	4,5 ± 0,01	7,5 ± 0,26	10,8 ± 0,72	3,10 ± 1,01	5,16 ± 2,84	9 ± 1,02	1,56 ± 0,39	1,88 ± 0,32	5,96 ± 1,9			
Rb	16,5 ± 0,51	6,9 ± 0,08	22,9 ± 2,84	10,32 ± 3,59	8,91 ± 2,12	11,48 ± 1,26	8,96 ± 0,81	5,47 ± 0,15	10,78 ± 1,02			
Sr	113 ± 15	25,9 ± 0,25	96,6 ± 11,25	89,4 ± 5,40	27 ± 3,66	105 ± 7,01	73 ± 3,14	24,5 ± 1,06	98,8 ± 14,8			
Y	2,20 ± 1,01	0,73 ± 0,02	1,24 ± 0,46	0,88 ± 0,28	0,20 ± 0,10	0,38 ± 0,13	0,59 ± 0,21	0,47 ± 0,15	0,78 ± 0,13			
Zr	2,14 ± 1,19	0,74 ± 0,17	1,33 ± 0,18	2,70 ± 0,33	0,77 ± 0,32	2,26 ± 0,18	9,48 ± 5,57	1,37 ± 0,32	4,92 ± 0,56			
Nb	0,99 ± 0,13	1,61 ± 0,51	0,26	0,39 ± 0,09	1,74 ± 0,47	0,58 ± 0,01	2,11 ± 0,46	1,41 ± 0,13	1,250 ± 0,30			
Mo	0,41 ± 0,06	0,08 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,88 ± 0,44	0,66 ± 0,30	0,52 ± 0,23	5,05 ± 1,79	0,86 ± 0,06	1,0630 ± 0,07			
Pb	1,94 ± 0,37	2,63 ± 0,70	3,11 ± 0,05	3,29 ± 0,42	2,76 ± 0,63	4,50 ± 0,34	3,78 ± 0,16	1,93 ± 0,32	5,27 ± 0,39			

Концентрации химических элементов в растительных остатках после экспозиции в почвах, мкг/г

Химический элемент	Зона загрязнения											
	фоновая				буферная				импактная			
	Бобовые	Злаки	Разнотравье	Бобовые	Злаки	Разнотравье	Бобовые	Злаки	Разнотравье	Бобовые	Злаки	Разнотравье
K	3186 ± 963	2432 ± 440	3258 ± 189	2989 ± 276	2136 ± 652	3233 ± 238	2452 ± 946	2084 ± 1243	1647 ± 634			
Ca	22594 ± 3926	11202 ± 1182	29620 ± 2254	22214 ± 7325	8454 ± 1857	29698 ± 2715	30505 ± 5112	26888 ± 20202	30496 ± 22279			
Ti	171,1 ± 23,0	424,7 ± 149,4	489,7 ± 39,2	305,7 ± 127,6	330,1 ± 227,4	485,4 ± 126,5	260,0 ± 131,2	207,8 ± 108,0	124,2 ± 29,0			
V	1,20 ± 0,14	3,13 ± 1,07	3,95 ± 0,03	3,00 ± 1,20	3,22 ± 2,15	5,88 ± 1,38	3,97 ± 2,02	3,14 ± 1,45	2,33 ± 1,02			
Cr	87,8 ± 20,08	264,7 ± 107,0	246,7 ± 61,0	202,3 ± 69,4	282,7 ± 57,1	553,8 ± 69,4	3869,8 ± 4280,5	3118,5 ± 3486,6	1321,8 ± 1486,2			
Mn	88,9 ± 9,7	234,9 ± 52,1	228,6 ± 20,4	213,7 ± 65,4	235,4 ± 110,2	300,7 ± 47,9	295,4 ± 56,0	289,2 ± 58,4	268,3 ± 30,4			
Fe	2154 ± 185	5503 ± 1671	5932 ± 648	8220 ± 2989	8821 ± 5331	14354 ± 2788	9378 ± 2597	7590 ± 3376	4796 ± 1127			
Co	0,42 ± 0,04	1,05 ± 0,22	1,10 ± 0,12	1,28 ± 0,42	1,39 ± 0,71	2,26 ± 0,42	1,65 ± 0,11	1,35 ± 0,59	1,01 ± 0,23			
Ni	17,17 ± 4,30	11,18 ± 1,91	23,12 ± 4,08	5,22 ± 1,80	5,19 ± 3,64	8,93 ± 2,62	11,6 ± 12,5	6,3 ± 6,9	3,9 ± 4,1			
Cu	14,36 ± 1,37	11,19 ± 1,04	14,72 ± 2,90	22,04 ± 2,54	16,48 ± 5,23	35,66 ± 3,47	77,16 ± 65,90	70,14 ± 78,69	61,10 ± 64,78			
Zn	46 ± 7	53 ± 5	88 ± 11	100 ± 21	62 ± 7	176 ± 34	88 ± 14	83 ± 28	91 ± 50			
As	0,46 ± 0,25	0,49 ± 0,32	1,28 ± 0,12	1,51 ± 0,30	1,53 ± 0,28	2,59 ± 0,64	1,57 ± 0,18	2,64 ± 2,68	1,49 ± 0,41			
Se	0,01 ± 0,01	0,04 ±	0,25	0,42 ± 0,07	0,27 ± 0,001	1,04 ± 0,23	0,47 ± 0,46	0,62 ± 0,02	0,65 ± 0,08			
Br	3,43 ± 0,58	5,17 ± 0,51	6,10 ± 0,20	2,38 ± 0,32	2,27 ± 0,70	6,60 ± 1,18	1,18 ± 0,31	2,20 ± 2,33	2,55 ± 1,62			
Rb	6,54 ± 0,69	15,96 ± 5,34	16,42 ± 2,68	7,18 ± 2,70	7,10 ± 5,48	11,46 ± 4,18	4,19 ± 0,54	4,17 ± 3,21	2,63 ± 0,83			
Sr	119,91 ± 7,08	79,20 ± 13,73	164,40 ± 11,14	99,91 ± 9,24	65,61 ± 27,98	155,82 ± 27,12	117,16 ± 20,07	86,06 ± 37,96	104,17 ± 58,95			
Y	15,04 ± 0,99	39,79 ± 11,42	42,50 ± 2,57	22,36 ± 7,98	23,17 ± 15,19	43,62 ± 12,11	18,35 ± 4,78	20,21 ± 13,95	11,82 ± 3,22			
Zr	58,00 ± 0,77	336,21 ± 120,86	304,54 ± 86,44	98,45 ± 41,23	100,44 ± 80,72	196,75 ± 66,15	117,62 ± 86,58	96,13 ± 57,60	53,54 ± 23,69			
Nb	22,78 ± 1,52	74,92 ± 27,12	77,94 ± 18,14	24,00 ± 13,36	26,12 ± 24,64	36,71 ± 14,56	21,65 ± 17,13	16,74 ± 10,96	10,32 ± 3,82			
Mo	0,62 ± 0,001	0,46 ± 0,09	0,84 ± 0,01	2,89 ± 1,81	0,68 ± 0,45	1,54 ± 0,56	5,64 ± 3,07	3,49 ± 3,79	2,41 ± 1,51			
Pb	3,99 ± 0,48	9,85 ± 0,32	12,87 ± 0,82	8,54 ± 0,95	8,15 ± 2,00	25,62 ± 6,92	11,99 ± 4,32	10,34 ± 3,63	12,97 ± 5,17			

Различия в концентрациях химических элементов в экспонируемых на различных участках растительных образцах до и после их экспозиции в почве (метод Манна – Уитни)

Химический элемент	Бобовые		Злаки		Разнотравье	
	Зона загрязнения					
	фоновая	импактная	фоновая	импактная	фоновая	импактная
K	+	+	+	+	+	+
Ca	-	+	+	+	-	-
Ti	+	+	+	+	+	+
V	+	+	+	+	+	+
Cr	+	-	+	-	+	-
Mn	+	+	-	+	+	+
Fe	+	+	+	+	+	+
Co	+	+	+	+	+	+
Ni	-	-	+	-	-	-
Cu	+	+	+	+	+	+
Zn	-	+	+	+	-	+
As	-	-	-	-	-	+
Se	-	-	-	-	-	-
Br	-	-	-	-	+	-
Rb	-	+	-	-	-	+
Sr	-	+	+	+	-	-
Y	+	+	+	-	+	+
Zr	+	+	+	+	+	+
Nb	+	+	+	+	+	+
Mo	-	-	+	+	-	-
Pb	-	+	+	+	+	+

П р и м е ч а н и е. «+» – статистическая значимость различий при $p < 0,05$; «-» – различий нет.

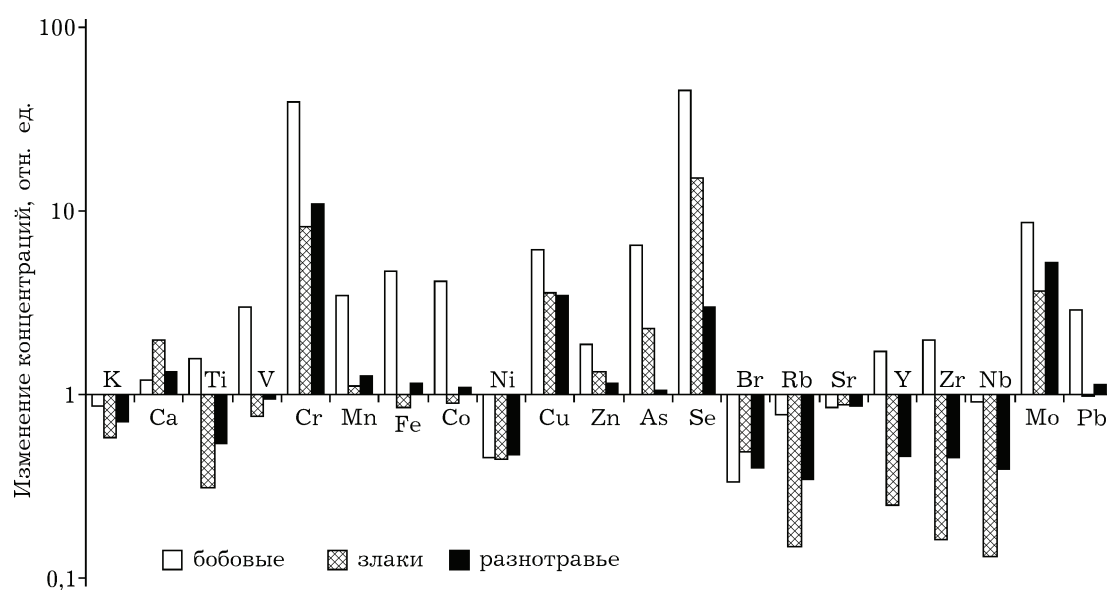


Рис. 1. Изменение концентраций химических элементов в агроботанических группах, экспонируемых на импактной территории относительно фоновых значений (после экспозиции в почве)

ментов, как Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Y, Zr, Nb, в экспонируемых в почве на данной территории образцах до и после экспозиции статистически значимы (см. табл. 4). Наибольший интерес представляют химические элементы, которые следует рассматривать в качестве загрязнителей. В отличие от фоновых в образцах, экспонируемых на загрязненных территориях, значительно выросли концентрации Zn, Pb и особенно Cu (в 2,6, 3,2 и 12,0 раз соответственно). Это соответствует данным по загрязнению этими элементами почвы (см. табл. 1).

Злаки. Отмечено изменение концентраций изученных элементов в экспонируемых образцах злаков. На фоновых участках в пробах злаков возрастает содержание Ca, Mn, Cr, V (в 0,2–15,7 раза) и особенно Fe и Ti (в 70,1–82,0 раза). Снижены концентрации K, Br. На загрязненных участках после экспозиции этот эффект выражен в меньшей степени (см. табл. 2, 3). Подобно бобовым в образцах злаковых на загрязненных территориях содержание Cu, Zn и Pb увеличилось в 3–25 раз.

Разнотравье. Сохраняется отмеченная выше тенденция. Концентрации K, Br, Rb в растительных остатках разнотравья снижаются по мере экспозиции их в фоновой и импактной зонах. Концентрации остальных элементов после экспозиции образцов разнотравья в почве возрастают, однако в меньшей степени, чем в случае других агроботанических групп. Это относится и к концентрациям элементов-загрязнителей Cu и Zn, содержание которых в разнотравье после экспонирования на техногенно-нарушенных территориях увеличилось в 10 и 2,3 раза соответственно. Концентрация Pb возросла в 2,5 раза.

Представленные данные однозначно свидетельствуют о том, что в процессе минерализации происходит изменение концентрации химических элементов в растительных остатках. Это отражает сложные процессы взаимодействия их элементного состава и минерального фона почвенных структур. За время экспонирования в образцах агроботанических групп концентрация большинства химических элементов увеличивается.

Можно предполагать, что рост концентрации химических элементов в разлагающихся растительных остатках обусловлен тем, что в процессе минерализации возрастает их зольность. В этом случае рассчитанная нами концентрация относилась бы к меньшей массе образцов. Следовало ожидать, что подобная расчетная “корректировка” концентраций в растительных пробах на загрязненных участках была бы равной для всех рассматриваемых нами элементов. Скорее всего, речь идет об инфильтрации подвижных форм химических элементов по градиенту концентраций от более высоких в почвах к низким в растительных остатках. Это касается, например, таких элементов, как Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe и особенно Cu, Zn, Pb. Возможен и обратный транспорт, когда в процессе разложения растительных остатков происходит частичное вымывание из них химических элементов (K, Br, Rb).

Введем некоторые средние коэффициенты концентрирования, равные отношению содержания химических элементов в растительных образцах после экспозиции в почве к таковой до экспозиции. В этом случае все рассмотренные элементы можно разделить на три группы (табл. 5). Первая группа, состоящая из K, Br, Rb, однозначно снижает

Т а б л и ц а 5

Средние коэффициенты концентрирования химических элементов в процессе минерализации различных агроботанических групп

Химические элементы	Фоновые участки			Загрязненные участки		
	Бобовые	Злаки	Разнотравье	Бобовые	Злаки	Разнотравье
K, Br, Rb	0,53	0,84	0,46	0,51	0,64	0,35
Mo, Ca, Sr, Zn, Ni, Mn, V, Nb, Pb	3,90	5,68	3,29	3,55	4,74	3,98
Zr, Co, Ti, Cu, Fe, Cr, Y	31,60	123,10	58,3	18,60	27,2	18,57

свои концентрации после нахождения образцов в почве. Вторая группа (Mo, Ca, Sr, Zn, Ni, Mn, V, Nb, Pb) характеризуется некоторыми средними коэффициентами концентрирования. Самые высокие показатели характерны для Zr, Co, Ti, Cu, Fe, Cr, Y.

Средние коэффициенты концентрирования химических элементов в разлагающихся растительных остатках на незагрязненных участках выше, чем на техногенно-нарушенных. В случае первой и второй групп статистически значимых различий между коэффициентами концентрирования в образцах, экспонируемых в фоновой и загрязненной зоне, не установлено ($U = 0,22-0,65$; $n = 3$; $p = 0,51-0,83$). Это свидетельствует о том, что минеральный фон для большинства элементов-загрязнителей близок на всех участках. В результате экспонирования растительных остатков достигаются примерно равные, вероятно, предельные в нашей ситуации концентрации. Это не относится к элементам-загрязнителям (третья группа), содержание которых в образцах на загрязненных участках после экспозиции значимо выше фоновых значений ($U = 1,96$; $n = 3$; $p = 0,05$).

Наибольшее концентрирование элементов из почв показали образцы злаков. Экспонируемые образцы бобовых и разнотравья накапливали элементы примерно в равной степени.

Влияние химического загрязнения на скорость минерализации можно оценить через интегральную оценку токсической нагрузки, создаваемой элементами-загрязнителями (Cu, Zn, Pb). Для интегральной оценки такой нагрузки использован показатель

$$S_n = \frac{1}{n} \sum_i^n \frac{C_i}{C_f} \text{ отн. ед.}, \text{ где } C_i \text{ и } C_f - \text{концентрации только тех элементов, которые рассматриваются в качестве токсических на загряз-$$

ненном и фоновом участках соответственно, n – количество элементов, выступающих в качестве загрязнителей среды. Этот показатель может быть использован как для оценки общего загрязнения почвы, так и для определения уровня токсической нагрузки на разлагающиеся образцы [25].

Вычисленные таким образом S_n показывают, что после экспозиции в почве фонового участка токсическое воздействие на образцы разнотравья возрастает в 7,6 раза. За тот же период на загрязненных участках нагрузка на эту же группу увеличивается в 13,3 раза. Соответственно для злаков эти показатели будут 11,5 (фон) и 22,9 отн. ед. (импакт), для бобовых – 6,3 и 19,3 отн. ед.

Для того чтобы ответить на вопрос, в какой мере сформировавшаяся в разлагающихся образцах токсическая нагрузка влияет на интенсивность процессов деструкции, учитывали долю разложившейся фитомассы за полное время экспозиции в почвах. Методом дисперсионного анализа установлено, что скорость деструкции бобовых, злаков и разнотравья в фоновой зоне различается (табл. 6). Вклад фактора “агроботанические группы” в общую изменчивость исследуемого признака составил 32,4 %. Наибольшая скорость минерализации в нашем случае характерна для разнотравья ($(39,4 \pm 1,1)$ %), наименьшая – для бобовых ($(29,6 \pm 1,3)$ %). Пересчет на суточную скорость деструкции дает величины от 0,25 (бобовые) до 0,54 % в день (разнотравье), что согласуется с данными других авторов [2, 6, 30]. Однако в отличие от большинства исследований в нашем случае на загрязненных участках скорость минерализации органического вещества выше, чем в фоновой зоне. Так, скорость разложения разнотравья за период экспозиции на загрязненных участках

наибольшее концентрирование элементов из почв показали образцы злаков. Экспонируемые образцы бобовых и разнотравья накапливали элементы примерно в равной степени.

Влияние химического загрязнения на скорость минерализации можно оценить через интегральную оценку токсической нагрузки, создаваемой элементами-загрязнителями (Cu, Zn, Pb). Для интегральной оценки такой нагрузки использован показатель

$$S_n = \frac{1}{n} \sum_i^n \frac{C_i}{C_f} \text{ отн. ед.}, \text{ где } C_i \text{ и } C_f - \text{концентрации только тех элементов, которые рассматриваются в качестве токсических на загряз-}$$

ненном и фоновом участках соответственно, n – количество элементов, выступающих в качестве загрязнителей среды. Этот показатель может быть использован как для оценки общего загрязнения почвы, так и для определения уровня токсической нагрузки на разлагающиеся образцы [25].

Вычисленные таким образом S_n показывают, что после экспозиции в почве фонового участка токсическое воздействие на образцы разнотравья возрастает в 7,6 раза. За тот же период на загрязненных участках нагрузка на эту же группу увеличивается в 13,3 раза. Соответственно для злаков эти показатели будут 11,5 (фон) и 22,9 отн. ед. (импакт), для бобовых – 6,3 и 19,3 отн. ед.

Для того чтобы ответить на вопрос, в какой мере сформировавшаяся в разлагающихся образцах токсическая нагрузка влияет на интенсивность процессов деструкции, учитывали долю разложившейся фитомассы за полное время экспозиции в почвах. Методом дисперсионного анализа установлено, что скорость деструкции бобовых, злаков и разнотравья в фоновой зоне различается (табл. 6). Вклад фактора “агроботанические группы” в общую изменчивость исследуемого признака составил 32,4 %. Наибольшая скорость минерализации в нашем случае характерна для разнотравья ($(39,4 \pm 1,1)$ %), наименьшая – для бобовых ($(29,6 \pm 1,3)$ %). Пересчет на суточную скорость деструкции дает величины от 0,25 (бобовые) до 0,54 % в день (разнотравье), что согласуется с данными других авторов [2, 6, 30]. Однако в отличие от большинства исследований в нашем случае на загрязненных участках скорость минерализации органического вещества выше, чем в фоновой зоне. Так, скорость разложения разнотравья за период экспозиции на загрязненных участках

Т а б л и ц а 6

Результаты однофакторного дисперсионного анализа скорости разложения агроботанических групп (F-критерий)

Зона загрязнения	F	df	p	Вклад фактора в общую изменчивость, %
Фоновая	5,99	2; 25	0,008	32,4
Буферная	48,54	2; 13	0,000001	88,2
Импактная	47,18	2; 24	<< 0,001	80,0

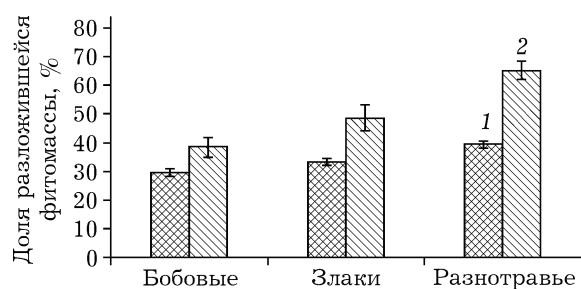


Рис. 2. Изменение массы растительных остатков в процессе минерализации в фоновой (1) и импактной (2) зонах

составляет 61,00–65,10 %, бобовых – 35,14–45,69 и злаков 32,54–45,67 % (рис. 2). Сравнение скорости разложения агроботанических групп на загрязненных территориях ($S_i = 6,19–30,0$ отн. ед.) с остальными вариантами ($S_i = 1,0–3,33$ отн. ед.) S -методом Шеффе показало статистически значимые различия между ними (разнотравье: $F = 32,9$; бобовые: $F = 20,81$; злаки: $F = 10,90$; $df = 4; 46$; $p = 0,001$).

Известно, что интенсивность минерализации связана с почвенной биотой, активность которой, по данным большинства авторов, может быть подавлена присутствием в почвах тяжелых металлов в токсичных концентрациях. Это связано с возможной элиминацией наиболее чувствительных видов микроорганизмов и микромицетов или подавлением их активности. В нашем случае повышенные уровни металлов в почвах и агроботанических группах ведут к возрастанию скорости деструкции образцов на техногенно нарушенных территориях. Вероятно, при исследуемых уровнях загрязнения не достигается та критическая концентрация металлов, при которой имеет место подавление активности почвенной биоты. Возможно также, что определенные механизмы защиты микробиоты компенсируют токсическое влияние тяжелых металлов [2, 13, 31, 32].

С другой стороны, факт повышенной скорости разложения растительных остатков в луговых сообществах в градиенте возрастающего химического загрязнения свидетельствует о наличии в почвах некоторых факторов стимуляции активности микробиоты. Это может быть связано с содержанием в почвах нитратов, присутствующих в аэроген-

ных выбросах металлургических предприятий и благоприятно влияющих на почвенную микрофлору. Подобная стимуляция деструкторов отмечена рядом авторов, рассматривающих процессы минерализации растительных остатков на сельскохозяйственных землях, богатых азотистыми соединениями [4], а также при загрязнении окружающей среды калийсодержащей пылью [33] или азотсодержащими соединениями [34].

ВЫВОДЫ

1. Интенсивность деструкции растительных остатков изменяется в градиенте загрязнения почв тяжелыми металлами. Наибольшая скорость минерализации отмечена на загрязненных участках, %: разнотравье – 61,0–65,1 (за период экспозиции), бобовые – 35,1–45,7, злаки – 32,5–45,7.

2. В процессе минерализации растительных остатков происходит изменение концентрации химических элементов. Содержание в них Ca, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Se, Mo, Pb на загрязненной территории превышает фоновые значения. Концентрация K, Ni, Br, Rb, Sr, Nb ниже фоновых.

3. По величине коэффициентов концентрирования выделено три группы элементов: этот показатель для K, Br, Rb во всех агроботанических группах снижается. Средние коэффициенты характерны для Mo, Ca, Sr, Zn, Ni, Mn, V, Nb, Pb, максимальные – для Zr, Co, Ti, Cu, Fe, Cr, Y.

4. Наибольшее накопление элементов-загрязнителей (Zn, Cu, Pb) в импактной зоне отмечено для растительных остатков злаков (в 3–25 раз). Независимо от видового состава образцов бобовых и разнотравья содержание этих элементов возрастает примерно в равной степени (от 2 до 12 раз).

5. Рассчитанная токсическая нагрузка на образцы разнотравья на фоновом участке после экспозиции возрастает в 7,6, на загрязненном – в 13,3 раза. Для злаков эти показатели равны соответственно 11,5 и 22,9 отн. ед., для бобовых – 6,3 и 19,3 отн. ед.

Отмеченное изменение химического состава растительных остатков в процессе их минерализации имеет прямое отношение к актуальной проблеме формирования биоген-

ных циклов химических элементов в фоновых условиях и при загрязнении природной среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (гос. задание в 2008–2011 гг. № 1.1.08., в 2012 г. № 5.5329.2011), Программы развития ведущих научных школ (НШ-5325.2012.4), Программы Президиума УрО РАН (проект № 12-И-4-2051), гранта РФФИ (проект № 10-04-00146-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Марфенина О. Е. Антропогенная экология почвенных грибов. М.: Медицина для всех, 2005. 196 с.
2. Воробейчик Е. Л. Сезонная динамика пространственного распределения целлюлозолитической активности почвенной микрофлоры в условиях атмосферного загрязнения // Экология. 2007. № 6. С. 427–437.
3. Паршина Е. К. Разложение растительного вещества в лесотундре // Сиб. экол. журн. 2007. № 5. С. 781–787.
4. Помазкина Л. В. Интегральная оценка влияния техногенного загрязнения и климатических факторов на агросистемы Байкальской природной территории // Успехи совр. биол. 2011. Т. 131, № 3. С. 194–203.
5. Swift M. J., Heat O. W., Anderson J. M. Decomposition in terrestrial ecosystem. Oxford: Blackwell Scientific Publication, 1979. 372 p.
6. Fischer Z., Niewinna M., Yasulbutaeva I. Intensity of organic matter decomposition in landscapes of Caucasus (Daghestan) // Pol. J. Ecology. 2006. Vol. 54, N 1. P. 105–116.
7. Никонов В. В., Лукина Н. В. Техногенная трансформация запаса подстилки в еловых биогеоценозах Крайнего Севера // Деградация и восстановление лесных почв. М., 1991. С. 174–184.
8. Воробейчик Е. Л. Изменение мощности лесной подстилки в условиях химического загрязнения // Экология. 1995. № 4. С. 278–284.
9. Tyler G. The impact of heavy metal pollution on forests: a case study of Gusum, Sweden // Ambio. 1984. Vol. 13, N 1. P. 18–24.
10. Воробейчик Е. Л. Изменение пространственной структуры деструкционного процесса в условиях атмосферного загрязнения лесных экосистем // Изв. РАН. Сер. биол. 2002. № 3. С. 368–379.
11. Воробейчик Е. Л. Реакция лесной подстилки и ее связь с почвенной биотой при токсическом загрязнении // Лесоведение. 2003. № 2. С. 32–42.
12. Freedman B., Hutchinson T. C. Effect of smelter pollutants on forest leaf litter decomposition near a nickel-copper smelter at Sudbury Ontario // Can. J. Botany. 1980. Vol. 58, N 15. P. 1722–1736.
13. Baath E. Effect of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review) // Water, Air and Soil Pollut. 1989. Vol. 47, N 3–4. P. 335–379.
14. Berg M. P., Ekbohm G., Soderstrom B., Staaf H. Reduction of decomposition rate of Scots pine needle litter due to heavy-metal pollution // Ibid. 1991. Vol. 59. P. 165–177.
15. Chew I., Obbard J.P., Stanforth R. R. Microbial cellulose decomposition in soils from a rifle range contaminated with heavy metals // Environ. pollut. 2001. Vol. 111, N 3. P. 367–375.
16. Помазкина Л. В., Котова Л. Г., Лубнина Е. В. Биогеохимический мониторинг и оценка режимов функционирования агроэкосистем на техногенно-загрязненных почвах. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1999. 208 с.
17. Помазкина Л. В., Котова Л. Г., Лубнина Е. В. и др. Устойчивость агроэкосистем к техногенному загрязнению фторидами. Иркутск: ИГ СО РАН, 2004. 225 с.
18. О состоянии окружающей природной среды и влиянии факторов среды обитания на здоровье населения Свердловской области в 2009 году: Гос. докл. / М-во прир. ресурсов Свердлов. обл. и др. Екатеринбург, 2010. 318 с.
19. Жуйкова Т. В. Реакция ценопопуляций и травянистых сообществ на химическое загрязнение среды: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Екатеринбург, 2009. 40 с.
20. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнений окружающей среды / под ред. Н. Г. Зырина и др. М.: Гидрометеоиздат, 1981. 98 с.
21. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства / Н. А. Кузнецов и др. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ЦИНАО, 1992. 126 с.
22. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983. 144 с.
23. Жуйкова Т. В., Безель В. С., Мордвина Е. С. Фитоценозы техногенно-нарушенных территорий и их роль в биогенных циклах химических элементов // Ученые записки НТГСПА / Нижнетагил. гос. социал.-пед. акад. Нижний Тагил, 2006. С. 31–73.
24. Global environmental monitoring system (GEMS) SCOPE Rep. 3. Canada, 1973.
25. Безель В. С., Жуйкова Т. В. Роль травянистых растительных сообществ в формировании биогенных циклов химических элементов // Поволжский экол. журн. 2010. № 3. С. 219–229.
26. Экологическая токсикология: учеб. пособие / под общ. ред. проф. В. С. Безеля. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2001. 136 с.
27. Kutsenogyi K. P., Makarikova R. P., Milyutin L. I., Naumova N. B., Tarakanov V. V., Chankina O. V. The use of X-ray fluorescent analysis with synchrotron radiation to measure element composition of phytomass and soils // Nucl. Instr. and Meth. 2007. A 575. P. 214–217.
28. Воробейчик Е. Л. Изменение интенсивности деструкции целлюлозы под воздействием техногенной нагрузки // Экология. 1991. № 6. С. 73–75.
29. Berg M. P., Kniese J. P., Zoomer R., Verhoef H. A. Long-term decomposition of successive organic strata in a nitrogen saturated Scots pine forest soil // Forest Ecol. Management. 1998. Vol. 107, N 1–3. P. 235–244.
30. Bienkowski P. Cellulose decomposition as bioenergetic indicator of soil degradation // Pol. Ecol. Stud. 1990. Vol. 16, N 3–4. P. 235–244.

31. Gadd G. M. Interaction of fungi with toxic metals // *New Phytol.* 1993. Vol. 124. P. 25–60.
32. Giller K. E., Witter E., McGrath S. P. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review // *Soil Biol. Biochem.* 1998. Vol. 30. P. 1389–1414.
33. Волкова В. Г., Давыдова Н. Д. Техногенез и трансформация ландшафтов. Новосибирск, 1987. 190 с.
34. Fenn M. Increased site fertility and litter decomposition rate in high-pollution site in the San Bernardino mountains // *Forest Science.* 1991. Vol. 37, N 4. P. 1163–1181.

Chemical Elements in the Mineralization of Plant Residues under Soil Pollution with Heavy Metals

T. V. ZHUYKOVA*, BEZEL V. S**, ZHUYKOVA V. A.*,
CHANKINA O. V.***, KUTSENOGY K. P.***

**Nizhniy Tagil State Social-Pedagogical Academy
622031, Nizhniy Tagil, Krasnogvardeyskaya str., 57
E-mail: hbfnt@rambler.ru*

***Institute of Plant and Animal Ecology, UrB RAS
620144, Ekaterinburg, 8 Marta str., 202*

****Institute of Chemical Kinetics and Combustion, SB RAS
630090, Novosibirsk, Institutskaya str. 3*

Mineralization of plant residues in background and anthropogenically affected areas is analyzed. The multielement composition of plant residues before and after exposure in soil is listed; it was studied by means of the synchrotron radiation (XPA SR). It is shown that destruction is accompanied by the change of the chemical composition of plant residues. Chemical elements with the concentrations increasing during infiltration from soil into exposed samples were determined. Agrobotanical groups of plants with the maximal infiltration rate were determined.

Key words: destruction, plant residues, chemical elements, chemical pollution.