

М.В. Дабахов, Е.В. Дабахова, В.И. Титова

ТЯЖЕЛЫЕ

МЕТАЛЛЫ:

ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ

И ПРОБЛЕМЫ

НОРМИРОВАНИЯ

М.В. Дабахов
Е.В. Дабахова
В.И. Титова

**ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ:
ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ
И ПРОБЛЕМЫ
НОРМИРОВАНИЯ**

Нижний Новгород, 2005

УДК 632.15:502.55
ББК 28.081:40.405

Дабахов М.В., Дабахова Е.В., Титова В.И. Экоотоксикология и проблемы нормирования / Нижегородская гос. с.-х. академия. – Н. Новгород: Изд-во ВВАГС, 2005. – 165 с.

ISBN 5-85152-446-4

В монографии рассматривается воздействие тяжелых металлов на биологические системы различного иерархического уровня: организм, популяцию, сообщество, экосистему. Рассмотрены механизмы воздействия металлов на здоровье человека, растений и животных, а также устойчивости биологических систем, методы борьбы с загрязнением почв тяжелыми металлами, принципы и методология нормирования токсичных элементов в почвенном покрове.

Работа рекомендуется специалистам, работающим в сфере природопользования и охраны окружающей среды, научным работникам, студентам, обучающимся по экологическим специальностям, а также специалистам сельского хозяйства, занимающимся экологической оценкой сельскохозяйственного производства.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Нижегородской государственной сельскохозяйственной академии.

Рецензенты:

- доктор с.-х. наук, профессор, ведущий научный сотрудник
отделения земледелия РАСХН *Карпухин А.И.*
- кандидат с.-х. наук, профессор, директор ФГНУ
«Центр агрохимический службы «Нижегородский» *Шафонов О.Д.*

ISBN 5-85152-446-4

© Дабахов М.В., Дабахова Е.В., Титова В.И.
© Нижегородская ГСХА

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<i>Введение</i>	5
<i>Глава 1. Распространение тяжелых металлов в окружающей среде</i>	9
1.1. Тяжелые металлы и их содержание в объектах окружающей среды	9
1.2. Биогеохимические циклы тяжелых металлов в условиях техногенеза	11
1.3. Источники поступления тяжелых металлов в экосистемы	18
1.3.1. Транспорт	18
1.3.2. Промышленные предприятия	20
1.3.3. Агрохимикаты	28
<i>Глава 2. Токсичность тяжелых металлов</i>	33
2.1. Основы токсического воздействия тяжелых металлов на человека и животных	34
2.2. Химическая природа токсичности отдельных тяжелых металлов	41
2.3. Токсическое воздействие тяжелых металлов на растения	61
<i>Глава 3. Влияние тяжелых металлов на популяции и сообщества организмов</i>	79
3.1. Воздействие тяжелых металлов на популяцию и сообщество организмов	79
3.2. Биологическая аккумуляция тяжелых металлов	87
<i>Глава 4. Тяжелые металлы в наземных и почвенных экосистемах</i>	89
4.1. Механизмы детоксикации тяжелых металлов в почвенной экосистеме	89
4.2. Влияние почвенных характеристик на подвижность тяжелых металлов	94
4.3. Функционирование почвенной и наземной экосистем при загрязнении тяжелыми металлами	100

Глава 5. Восстановление и рекультивация почв, загрязненных тяжелыми металлами	103
5.1. Характеристика приемов, снижающих токсичность тяжелых металлов в почве	107
5.1.1. Известкование	107
5.1.2. Внесение органических удобрений	111
5.1.3. Использование природных и искусственных сорбентов	112
5.1.4. Глинование	114
5.1.5. Применение минеральных удобрений	115
5.1.6. Фитомелиорация	117
5.1.7. Промывка почв	119
5.1.8. Удаление загрязненного слоя	120
5.2. Система мероприятий, проводимых на почвах, загрязненных тяжелыми металлами	121
Глава 6. Нормирование тяжелых металлов и оценка степени загрязнения почв	126
6.1. Обзор существующих методов оценки степени загрязнения почв	127
6.2. Структура экспертной оценки и идентификация источников загрязнения	143
Заключение	152
Список использованной литературы	154

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее важных тенденций в изучении и оценке воздействия токсичных веществ на здоровье человека и состояние окружающей его среды является рассмотрение комплекса эффектов, возникающих при техногенном загрязнении природных объектов. Как подчеркивается большинством специалистов, традиционная схема исследования возможного негативного действия ряда элементов и соединений, заключающаяся в изучении миграции, трансформации и токсического эффекта в системе «токсикант - биологический объект», иногда модифицируемой добавлением субстрата-посредника (почва, вода, воздух, корма), не позволяет получить достаточный объем информации для ограничения влияния техногенеза на биологические системы. В данном случае под ограничением влияния подразумевается разработка комплекса мероприятий по ограничению поступления токсикантов в природную среду, а также рекультивации загрязненных земель, грунтов и субстратов.

Для достижения поставленных перед исследователями задач загрязняющие вещества должны рассматриваться в качестве компонентов среды, оказывающих системное воздействие на комплексы природных объектов, то есть в качестве экотоксикантов.

Основными рассматриваемыми при этом аспектами являются:

- характеристика индивидуальной или групповой токсичности вредных веществ, которые высвобождаются в окружающую среду;
- описание процессов миграции, трансформации и накопления загрязняющих веществ в компонентах окружающей среды;
- оценка воздействия на организм или группу организмов;
- изучение отклика популяции, сообщества или экосистемы на воздействие загрязняющего вещества (исходного или трансформированного).

Токсичные вещества, встречающиеся в природе и в окружающей человека среде, оказывают, в той или иной степени, негативное влияние на

весь спектр биологических систем. Под вредным воздействием, наносимым этим системам (если не принимать во внимание чисто токсикологические эффекты: нарушение метаболизма клеток, функционирования отдельных органов и их систем, мутации и т.д.), понимают:

- изменение видового состава и функций сообщества организмов;
- явные изменения обычных ритмов колебаний численности популяций;
- изменение условий обитания отдельных организмов, включая и модификацию абиотической составляющей экосистем и биогеоценозов.

В связи с этим в качестве первой задачи экотоксикологии можно выделить *выявление изменений в динамике численности популяций, видового состава и функций экосистем, а также степени вредного воздействия*.

Однако констатация нарушений в биологических системах не может быть единственной целью комплексного исследования. В качестве следующей важной задачи можно выделить *исследование проблемы сохранения экосистем (при работе с ненарушенными объектами окружающей среды) и их восстановления (для полностью или частично разрушенных экосистем)*. Легче всего эта задача решается в искусственных или полуприродных (сельскохозяйственных) экосистемах. В технологическом арсенале человека имеется широкий набор приемов, применение которых способствует повышению устойчивости и продуктивности данных биологических систем. В то же время восстановление природных экосистем является более сложной задачей, поскольку любое вмешательство извне, даже с благими целями, может лишить естественную биологическую систему ряда ее природных качеств, придав ей некоторые черты «искусственности». В данном случае иногда более предпочтительно отдать инициативу природным процессам, даже если при этом период восстановления займет большой промежуток времени.

К вопросу сохранения экосистем относится также проблема нормирования: определения предельного количества токсиканта или группы

токсикантов в природной и окружающей человека среде, при котором не происходит неблагоприятных изменений в биологических системах. До недавних пор в сфере нормирования токсикантов преобладал «антропоцентризм»: основной целью данной процедуры являлось сохранение здоровья человека. Однако в настоящее время все чаще во внимание принимается тот факт, что здоровье человека связано не только с концентрацией токсиканта в природных средах, но и с общим состоянием самой природы, частью которой он является. Осознание этого является, в частности, следствием достижений в области экотоксикологии.

Целью данной работы является рассмотрение экотоксикологического значения одной из наиболее значимых групп токсикантов – тяжелых металлов. Токсические свойства тяжелых металлов были известны уже довольно давно, однако внимание им стало уделяться только лишь последние несколько десятилетий. Это связано, в первую очередь, с усилением их роли в биологических процессах, обусловленным увеличением поступления этих элементов в окружающую среду в ходе хозяйственной деятельности человека. Помимо этого, интерес к тяжелым металлам увеличился в результате возросшего объема знаний, в том числе и экологических, об их влиянии на природные объекты, а также за счет успехов в области анализа и повышения точности и чувствительности приборной базы, используемой в процессе контроля качества окружающей среды.

При составлении последовательности изложения материала авторы работы старались следовать иерархическому принципу. В первой главе дается краткий обзор, содержащий сведения о распространенности тяжелых металлов в объектах окружающей среды, основных источниках их техногенного поступления, а также проблемах, связанных с вмешательством человека в биогеохимические циклы микроэлементов. В следующей главе рассматривается общее воздействие отдельных металлов на организмы, а также механизмы этого воздействия; таким образом, основное внимание здесь уделяется токсикологическому воздействию элементов на человека и растения.

Собственно экотоксикологическое воздействие тяжелых металлов рассматривается в последующих главах, где уделяется внимание реакции популяций и сообществ организмов на повышенные концентрации токсикантов, а также поведению и токсичности металлов в экосистемах. При этом основной акцент делается на рассмотрении особенностей поведения металлов в почвенной экосистеме. Эти особенности учитываются при выборе мероприятий, направленных на ограничение токсичности тяжелых металлов и повышение устойчивости почвы к вредному воздействию.

В отдельной главе рассматривается влияние наиболее распространенных агротехнических приемов (известкование, внесение минеральных и органических удобрений, природных и искусственных сорбентов) на поведение тяжелых металлов в почве, описываются механизмы их взаимодействия и дается сравнительная характеристика.

Завершается данная работа рассмотрением основных принципов нормирования тяжелых металлов в почве и принятой в настоящее время методологии оценки токсичности металлов и установления нормативов.

Глава 1. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

1.1. Тяжелые металлы и их содержание в объектах окружающей среды

Тяжелые металлы представляют собой одну из приоритетных групп загрязнителей, являющихся факторами деградации окружающей среды. К тяжелым металлам относят более 40 элементов, атомная масса которых превышает 50 а.е.м. Большая часть этих элементов, входя в состав многих ферментов, имеет биологически важное значение. Когда они находятся в естественных концентрациях, к ним применяют термин «микроэлементы». По А.П. Виноградову (1957), под микроэлементами подразумевают химические элементы, необходимые для растительных и животных организмов и содержание которых измеряется величинами порядка $n \times 10^{-2}$ – $n \times 10^{-5}\%$. Кроме того, в литературе их называют также «следовые», «рассеянные», «редкие».

Наиболее значимые показатели, характеризующие кларковое содержание металлов в некоторых объектах окружающей среды, а также некоторые данные о мировых запасах и ежегодном производстве приведены в таблице 1.

Многие металлы, которые относятся к данной группе, известны человеку довольно давно. Еще в древние века применялись железо, медь, олово, ртуть, свинец. До XIX века широко использовались барий, кадмий, марганец, молибден, хром, цирконий, осмий, радий. С XX века в употребление вошли титан, селен, рубидий и другие элементы.

Они имеют важное значение в хозяйственной деятельности человека и в настоящее время, в результате чего происходит интенсивное извлечение их из рудных месторождений и рассеивание в биосфере в процессе добычи, обогащения, производства и потребления. С течением времени указанные процессы привели к формированию техногенных аномалий, которые А.И.Перельман разделил на 3 типа:

Таблица 1

Распространенность тяжелых металлов в окружающей среде

Показатели	Элемент							
	Hg	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	As
Земная кора, % ¹⁾	$0,5 \times 10^{-5}$	14×10^{-4}	$0,11 \times 10^{-4}$	75×10^{-4}	5×10^{-3}	80×10^{-4}	0,01	$1,5 \times 10^{-4}$
Морская вода, мг/л: ²⁾								
- в поверхностных слоях	$4,1 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-6}$	$0,5 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-5}$	1×10^{-4}	$1,65 \times 10^{-4}$	$1,45 \times 10^{-7}$
- в глубинных слоях	$4,1 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-5}$	64×10^{-6}	$3,1 \times 10^{-4}$	20×10^{-5}	$4,9 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$	$1,64 \times 10^{-4}$
- время пребывания, лет	д.о. ⁶⁾	50	30000	5000	3000	80000	10000	90000
Почва (фон), мг/кг ³⁾								
- дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	0,05	6	0,05	28	8	6	д.о.	1,2-2,7
- дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	0,10	15	0,12	45	15	30	д.о.	1,2-2,7
- серые лесные	0,15	16	0,20	60	18	35	д.о.	2,9-9,6
- черноземы	0,20	20	0,24	68	25	45	д.о.	2,9-9,6
- каштановые	0,15	16	0,16	54	20	35	д.о.	2,0-2,8
- время полувыведения, лет ⁴⁾	д.о.	740-5900	13-110	70-510	310-1500	д.о.	д.о.	д.о.
Мировые запасы руд, т ⁵⁾	$5,9 \times 10^5$	85×10^6	120×10^6	120×10^6	310×10^6	70×10^6	1×10^9	д.о.
Мировое производство, т/год ¹⁾	8400	$4,1 \times 10^6$	14000	$4,9 \times 10^6$	$>7 \times 10^6$	510000	20000	47000

¹⁾ Bowen H.J.M., 1979²⁾ Whitfield M., Turner D.R., 1987³⁾ Методические указания ... 1993; Виноградов А.П., 1952⁴⁾ Jiumura K. et al. , 1977⁵⁾ Ferguson J.J., 1982⁶⁾ д.о. – данные отсутствуют

- 1) глобальные, охватывающие весь земной шар;
- 2) региональные, занимающие отдельные части материка, регионы, области;
- 3) локальные, имеющие радиус до нескольких десятков километров и примыкающие к определенному источнику загрязнения.

В данных условиях сложилось мнение, что для экзогенных, повышенных концентраций микроэлементов в окружающей среде (цинк, молибден, медь, никель, марганец, олово, кобальт, титан и др.), а также для элементов, не имеющих биологического значения (свинец, цинк, кадмий) следует применять термин «тяжелые металлы». Селен и мышьяк металлами не являются, однако, по ряду свойств они стоят близко к вышеперечисленным металлам, поэтому в экотоксикологических исследованиях их рассматривают вместе с группой тяжелых металлов.

Таким образом, к тяжелым металлам относят редкие (рассеянные, следовые) элементы (металлы), как выполняющие определенные биологические функции в организме, так и не имеющие таковых, с атомной массой более 50 а.е.м., находящиеся в повышенных экзогенных концентрациях в объектах окружающей среды (почва, вода, атмосфера, организмы).

1.2. Биогеохимические циклы тяжелых металлов в условиях техногенеза

Все химические элементы обычно циркулируют в биосфере по характерным для них путям, которые получили название *биогеохимических (БГХ) циклов*. Согласно определению, которое вытекает из трудов В.И.Вернадского, *«миграция химических элементов в биосфере осуществляется или при непосредственном участии живого вещества, или же она протекает в среде, геохимические особенности которой (O_2 , CO_2 и т.п.) обусловлены живым веществом, как тем, которое в настоящее время населяет данную систему, так и тем, которое действовало в биосфере в течение геологической истории»*. Очевидно, что в понятие «живое вещество» можно включить как человека, так и его хозяйственную деятельность.

Общая схема преобразования вещества в ходе БГХ циклов имеет следующий вид. В верхней части литосферы в процессе фотосинтеза образуется живое вещество. При этом оно аккумулирует химические элементы и солнечную энергию, которая переходит в энергию химических связей высококалорийных органических соединений. Далее происходит минерализация органического вещества с высвобождением из его состава химических элементов и энергии, которая может расходоваться на ряд процессов: поддержание жизнедеятельности других организмов, поддержание температуры системы, выветривание горных пород, трансформацию минеральных и органических соединений.

Результатом совокупности указанных процессов стали: 1) активное вовлечение в оборот химических элементов (за счет ускорения процесса деструкции минеральных и органических соединений); 2) удержание элементов в активной части цикла в течение длительного времени. Все вышесказанное имеет отношение и к тяжелым металлам.

В течение последних десятилетий XX века наблюдалось активное вмешательство человека в биогеохимические циклы тяжелых металлов. Для того, чтобы разобраться в особенностях этого вмешательства и его последствиях рассмотрим структуру данных циклов.

Согласно взглядам Ю. Одума (1987), биогеохимический цикл складывается из двух частей: 1) резервного фонда – большой массы медленно движущихся веществ; 2) подвижного, или обменного фонда – меньшего, но более активного, для которого характерен быстрый обмен между организмами и их непосредственным окружением.

Природные циклы элементов можно подразделить на два основных типа: 1) круговорот газообразных веществ с резервным фондом в атмосфере или гидросфере (азот, кислород и др.); 2) осадочный цикл с резервным фондом в земной коре (фосфор, кремний, др. элементы, в том числе и тяжелые металлы). Эти типы циклов между собой принципиально различаются. В частности, круговороты, относящиеся к первому типу, благодаря наличию крупных океанических или атмосферных фондов довольно быстро компенсируют различные нарушения. Например, избыток CO_2 , накопившийся в каком-либо месте в связи с усиленным окислением или горением, довольно быстро рассеивается воздушными потоками и распре-

деляется по всей атмосфере. Кроме того, данный избыток компенсируется усиленным потреблением растениями и превращением в карбонаты в море. Эти круговороты в глобальном масштабе хорошо забуферены и их способность приспосабливаться к изменениям велика. Для того чтобы внести нарушения в цикл углерода, имеющие своим следствием парниковый эффект, потребовались усилия всей мировой промышленности в течение целого столетия.

Осадочные циклы легче нарушаются в результате местных пертурбаций, поскольку из-за низкой подвижности элементов образование новых рудных месторождений взамен истощенных или, напротив, рассасывание антропогенных аномалий, происходит крайне медленно и требует, в лучшем случае, нескольких тысячелетий. Это характерно и для циклов тяжелых металлов.

Антропогенное вмешательство в природные циклы тяжелых металлов имеет два основных следствия.

Во-первых, все эти элементы являются ценным и редким сырьем для высокотехнологических отраслей промышленности, используемым с такой скоростью, что их запасы могут быть исчерпаны в течение ближайших лет или десятилетий. Как видно из таблицы 1, количество металлов, каждый год вовлекаемое в мировое производство, сопоставимо с их разведанными запасами. В наибольшей степени это характерно для таких металлов, как свинец, медь, цинк. В связи с этим большое значение приобрело их вторичное использование, в связи с чем возросла рыночная стоимость лома цветных металлов.

Во-вторых, эти металлы при избыточном попадании в объекты окружающей среды ведут себя как токсиканты и экотоксиканты. При этом к токсикантам следует отнести 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. Как правило, токсиканты при их широком распространении можно отнести к экотоксикантам.

Последствия антропогенного вмешательства в биогеохимические циклы элементов осадочного цикла можно рассмотреть на примере ниже-приведенной схемы (рис.1).

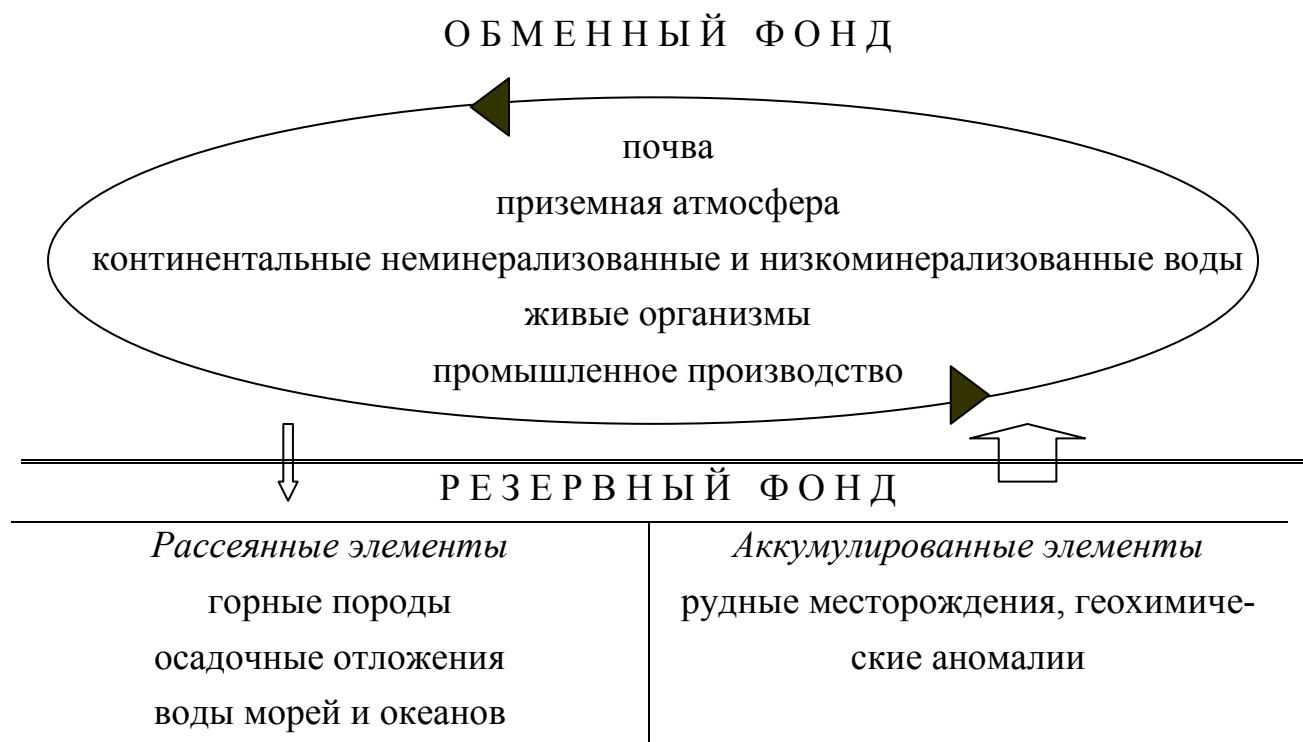


Рис.1. Круговорот элементов осадочного цикла в условиях техногенеза

Как было отмечено выше, биогеохимический цикл элементов делится на резервный и обменный фонд. Резервный фонд, находящийся в литосфере, в свою очередь, подразделяется на две составные части:

- 1) рассеянные элементы, являющиеся естественными примесями в кристаллических решетках первичных и вторичных минералов, биотических и абиотических осадочных отложений, а также растворенные в минерализованных водах морей и океанов;
- 2) аккумулярованные элементы, образующие рудные месторождения, сформированные в ходе естественной эволюции земной коры.

Обменный фонд элементов осадочного цикла сосредоточен в почве, приземной атмосфере, континентальных неминерализованных и низкоминерализованных водах, живых организмах и промышленном производстве. Можно заметить, что гидросфера разделена на две части между обменным и резервным фондами. Это связано с тем, что пресные воды кон-

тинентов используются в техногенных и природных процессах гораздо интенсивнее, чем минерализованные морские и океанические. При этом элементы, находящиеся в их составе, имеют также более быстрый оборот.

В ходе биогеохимического цикла элементы в составе обменного фонда относительно быстро обмениваются между его отдельными компонентами, хотя среднее время нахождения в каждом из них различно. Наиболее велик этот срок для почвы, которая является связующим звеном между обменным и резервным фондами и является концентратом тяжелых металлов в силу своих механических, физических, химических и физико-химических особенностей.

При описании схемы следует также отметить, что в ней отражены потоки лишь техногенных элементов, то есть тех, которые были извлечены из резервного фонда в ходе промышленной деятельности. Естественные потоки элементов в схеме не учтены.

Структура биогеохимических циклов не может быть полной без учета роли биогеохимических барьеров, оказывающих влияние на перераспределение химических элементов между отдельными компонентами обменного фонда и, в более отдаленной в геологическом плане перспективе, резервного фонда.

На основе работ А.И.Перельмана (1989) было выделено несколько типов биогеохимических барьеров:

- *биологический*, аккумулирующий элементы в результате действия концентрационной функции живого вещества, как живого (микроорганизмы, растения, животные, грибы), так и мертвого;
- *физико-химический*, который в зависимости от ведущего фактора, определяющего миграцию веществ, подразделяется на ряд классов: окислительно-восстановительный, кислотнo-щелочной, сульфидный, карбонатный, адсорбционный, испарительный, термодинамический;
- *механический*, действие которого связано с изменением скорости перемещения веществ за счет порозности, структурности, гранулометрического состава сред, через которые осуществляется миграция (почвы, горные породы, осадочные отложения и др.).

При условии непрерывного действия фактора, определяющего функционирование биогеохимического барьера определенного типа в те-

чение очень длительного времени, запасы определенного элемента, соединения или группы элементов и соединений могут возрасти до уровня, при котором возможна их промышленная разработка. В то же время длительность этого срока не позволяет в обозримом будущем рассчитывать на восстановление их аккумуляций в рамках резервного фонда. В целом, при рассмотрении схемы необходимо отметить следующие тенденции:

- в ходе хозяйственной деятельности элементы извлекаются из резервного фонда и включаются в обменный фонд, но используются только те элементы, которые находятся в концентрированном состоянии, добыча которых является рентабельной. При этом соотношение между элементами, находящимися в рассеянной и аккумулярованной частях резервного фонда, смещается в сторону первой. Результатом является быстрое истощение аккумуляций элементов. Для окружающей среды это имеет небольшое значение, однако для человека последствия могут быть более значительными;
- элементы, поступившие в обменный фонд, распределяются между его компонентами, а также в пространстве. Ведущую роль в этом распределении играет система биогеохимических барьеров, формирование которой в настоящее время в значительной мере связано и с хозяйственной деятельностью человека. Аномалии металлов, как правило, приурочены к урбанизированным и промышленным районам. Возникающий дисбаланс между резервным и обменным фондами приводит к увеличению емкости обменного фонда, так как скорость поступления элементов в него значительно выше скорости их выведения в резервный фонд, что со временем может привести к необходимости адаптации существующих экосистем к увеличению содержания в их компонентах отдельных элементов с повышенным уровнем токсичности.

Устойчивость наземных экосистем связана, в основном, со способностью почвы переводить тяжелые металлы в малоподвижное неактивное состояние. Необходимо, однако, помнить, что при достижении определенной концентрации металлов в почве, возникают проблемы с возможностью ее использования для сельскохозяйственных целей, а в условиях нехватки земельных ресурсов это недопустимо (табл.2).

Таблица 2

Площади пахотных почв Российской Федерации, загрязненные тяжелыми металлами на 1.01.1995 г.
(Овчаренко и др., 1997)

Площади	Pb	Cd	Hg	Ni	Cr	Zn	Co	Cu	As
Обследованные*	<u>16380,7</u> 12,9	<u>14257,7</u> 11,3	<u>7037,2</u> 5,6	<u>8667,5</u> 6,8	<u>5957,5</u> 4,7	<u>24483,5</u> 19,6	<u>9256,7</u> 7,3	<u>22326,0</u> 17,6	<u>2769,0</u> 2,2
С содержанием тяжелых металлов выше ПДК**	<u>273,0</u> 1,7	<u>27,7</u> 0,2	-	<u>56,0</u> 0,7	<u>33,3</u> 0,6	<u>54,0</u> 0,2	<u>94,3</u> 1,0	<u>449,2</u> 2,0	<u>34,2</u> 1,2
В том числе:									
по валовому содержанию**	<u>255,6</u> 1,6	<u>11,9</u> 0,1	-	<u>9,0</u> 0,1	<u>32,4</u> 0,5	<u>39,5</u> 0,15	<u>94,3</u> 1,0	<u>28,6</u> 0,1	<u>34,3</u> 1,2
по содержанию подвижных форм**	<u>17,4</u> 0,1	<u>15,8</u> 0,1	-	<u>47,0</u> 0,6	<u>0,9</u> -	<u>14,57</u> 0,05	-	<u>420,6</u> 1,9	-

* - в числителе указана площадь в тыс.га, в знаменателе – проценты от общей площади (126,589 млн. га);

** - в числителе указана площадь в тыс.га, в знаменателе – проценты от обследованной площади.

В связи с этим почвенный покров приобретает особое значение, поскольку, благодаря ряду своих свойств, он способен ограничивать миграцию тяжелых металлов, в том числе и поступление их в живые организмы. Кроме того, человек имеет в своем арсенале мероприятия, способные увеличить эффективность работы естественных почвенных механизмов по связыванию токсикантов, не допуская при этом увеличения концентраций тяжелых металлов в других компонентах экосистем (воде, атмосфере, живых организмах). Поэтому в дальнейшем в данной работе почве будет уделяться наибольшее внимание.

1.3. Источники поступления тяжелых металлов в экосистемы

Валовое содержание тяжелых металлов в естественных незагрязненных почвах обусловлено их концентрацией в исходной материнской породе и находится под влиянием процессов почвообразования и различных почвенных характеристик: содержания органического вещества, реакции среды, гранулометрического состава. Однако фоновый уровень данных элементов в настоящее время значительно изменен под влиянием антропогенного фактора. Так, например, в начале 90-х гг. XX века суммарный выброс токсичных элементов в атмосферу в Северной Америке и Европе в результате различных видов хозяйственной деятельности составил: свинца – 370 тыс. тонн, кадмия – 7,6 тыс. тонн, мышьяка – 31,2 тыс. тонн.

К основным факторам антропогенного загрязнения относят: промышленные выбросы, сбросы и отходы, транспорт, сельскохозяйственные химикаты, удобрения и химические мелиоранты.

1.3.1. Транспорт

Тяжелые металлы поступают в окружающую среду в ходе работы самого автотранспорта, а также при истирании дорожных покрытий. В результате в почву участков вблизи автотрасс поступают свинец, кадмий, алюминий, железо, никель, цинк, марганец и другие элементы.

В первую очередь при рассмотрении влияния транспорта на экологическое состояние почв обращают внимание на свинец. Данный факт

обусловлен широким использованием в качестве добавки к бензину тетраэтилсвинца. Так, например, в бензине марки А-76 может содержаться 380 мг свинца, а общее содержание тетраэтилсвинца достигает 1 г/л (Сытник К.М. и др., 1987). При сгорании бензина около 75% содержащегося в нем свинца выделяется в виде аэрозоля и рассеивается в воздухе, в дальнейшем перераспределяясь на различном расстоянии от дорожного полотна.

Ширина придорожных аномалий свинца составляет, как правило, около 50-100 м, реже достигает 300 м (Химия тяжелых металлов..., 1985; Tiller K.G. et al., 1987; Tiller K.G., 1989). Наибольшая концентрация элемента в почве прослеживается на расстоянии 1-2 м, достигая 500-600 мг/кг (Lead in ..., 1976). Некоторые авторы отмечают наличие существенного загрязнения на расстоянии нескольких километров (Page A.L., Ganje T.J. 1977). Исследования Reiter E.R. et al. (1977) показали, что около 50% свинца транспортных выбросов находится в воздухе на расстоянии 20 км от дороги. По результатам исследований с изотопами Gulson B.L. et al. (1981) показали, что свинец переносится на расстояние до 50 км от дороги.

Почва придорожной зоны загрязняется и другими металлами. В частности, отмечается высокое содержание цинка, достигающее 400 мг/кг при фоновом содержании от 30 до 220 мг/кг (Грановский Э.И., Неменко Б.А., 1990). В результате износа шин и использования асфальтобетона в окружающую среду поступает кадмий. Проблема усугубляется использованием некоторых отходов, содержащих кадмий и другие металлы, в качестве материала для изготовления дорожных покрытий. Кроме того, источниками кадмия могут быть смазочные и дизельные масла, некоторые детали двигателей, шасси и т.д. Продуктами износа покрытий кузовов являются никель и хром, а в результате истирания частей двигателя выделяется железо (Миронов А.А., Евгеньев И.Е., 1986).

Надо отметить, что в нашей стране традиционно используется бензин с меньшим количеством свинецсодержащих добавок. Более того, использование этилированного бензина в настоящее время ограничено. Поэтому уровень загрязнения почв вблизи автодорог в нашей стране не столь значителен, как за рубежом. Тем не менее, транспорт остается се-

рьезным источником тяжелых металлов в районах с высокой транспортной нагрузкой.

В то же время нельзя не признать, что загрязнение металлами почв за счет выбросов автотранспорта является значимым фактором только в отношении придорожных экосистем. Как правило, концентрации свинца и других металлов достигают относительно высоких значений лишь по обочинам автотрасс, но даже там они не превышают пределов адаптации примыкающих к ним растений. Более значимо непосредственное попадание аэрозолей и пыли, содержащих свинец и другие металлы на поверхность растений аэральным путем. В результате их содержание в наземной части растений может возрасти на порядок. По данным Д.Н. Кавтарадзе и др. (1999), содержание металлов в травах у обочин автодороги Москва-Симферополь достигало: свинца – 25,6 мг/кг, кадмия – 4,8 мг/кг, цинка 122,5 мг/кг, меди – 26 мг/кг при фоновом содержании этих металлов 3,2 мг, 0,23 мг, 23,2 мг и 12,9 мг/кг соответственно в расчете на сухое вещество растений.

1.3.2. Промышленные предприятия

Почвы, окружающие промышленные предприятия различного профиля, содержат токсичные элементы в количествах, превышающих предельно допустимые в десятки и сотни раз. Наиболее “грязными” в этом отношении являются предприятия горнодобывающей и обогащающей промышленности, цветной металлургии, химической и нефтехимической, машино- и станкостроительной, электронно- и электротехнической, а также теплоэнергетической промышленности (табл. 3).

Таблица 3

Наблюдаемое загрязнение почвы тяжелыми металлами
вокруг предприятий тяжелой металлургии, мг/кг (Ковда В.А., 1985)

Расстояние	Pb	Zn	Cd
Вблизи	1500	3400	50
до 5 км	850-400	500-600	7-8
5-10 км	30-95	120-170	1-2
10-15 км	55-70	80-110	1-1,5

А.Н. Небольсин и др. (2004) в качестве основных промышленных источников загрязнения почв тяжелыми металлами называют предприятия горнодобывающей и металлургической промышленности (около 35%), тепловые электростанции (27%), предприятия по переработке нефти (15%), строительную промышленность (до 8%) и транспорт (13%).

Аномалии тяжелых металлов распространяются, как правило, на расстояние до 10 км от источника, что связано с преимущественной приуроченностью металлов к пылевой фракции промышленных выбросов. Однако метеорологические условия и рельеф местности могут внести в это значение существенные поправки: в направлении господствующих ветров загрязнение почв может распространяться на 15-30 км, реже – до 100 км. При этом подчеркнем, что аномалии подвижных форм этих элементов значительно протяженнее и контрастнее, чем определяемые по валовому содержанию.

При выявлении влияния отдельного предприятия или комплекса предприятий на загрязнение прилегающих экосистем тяжелыми металлами необходимо обращать внимание на *структуру загрязнения*, принимая при этом, что поступление металлов в окружающую среду является следствием промышленных выбросов, размещения отходов производства или сбросов со сточными водами.

На территории Европейской части Российской Федерации в составе промышленных выбросов в окружающую среду из металлов, относящихся к первому классу опасности, поступает 93 т ртути, 122 т кадмия, 8700 т свинца. Распределение металлов отличается значительной неоднородностью. По данным Госкомэкологии (1999) наиболее велика плотность выпадения свинца (более 10 кг/км² в год) в Московской, Вологодской, Липецкой, Тульской и Волгоградской области. Меньшее количество свинца (2,5-10 кг/км²/год) выпадает в Ленинградской, Вологодской областях, а также на отдельных территориях Центрального, Волго-Вятского и Северо-Кавказского регионов.

Ртути и кадмию свойственен мелкоочаговый характер. Так, плотность выпадений ртути в 50-100 г/км² в год отмечается для некоторых районов Ленинградской, Вологодской, Калининской, Ярославской, Московской, Пермской, Тульской, Рязанской, Липецкой и Челябинской

областей. Годовое выпадение кадмия объемом 150-500 г/км² в год имеет место в отдельных зонах Ленинградской, Вологодской, Тверской, Костромской, Калининской, Московской и Челябинской областей.

Влияние промышленных выбросов на загрязнение прилегающих к предприятиям территорий бывает *площадным* и *локальным*. Как правило, каждый объект имеет свой, достаточно специфический набор загрязнителей, обусловленный применяемой технологией, особенностями химического состава сырья и применяемых технологических средств. При этом общее количество металлов в выбросах и площадь их рассеяния также весьма различны. Таким образом, на территории крупного предприятия можно ожидать образования нескольких локальных и качественно разных аномалий тяжелых металлов.

В качестве примера можно привести данные экологического обследования территории промышленной площадки предприятия автомобилестроения ОАО «ГАЗ» (г. Н. Новгород), проведенного в 2003 году: на исследованной территории отмечены повышенные концентрации цинка и меди, достигающие 825 и 550 мг/кг соответственно, приуроченные, в основном, к гальваническим производствам; содержание свинца имело наибольший уровень в районах, приуроченных к проезжей части главной площадки (до 240 мг/кг); повышенным содержанием никеля характеризовались отдельные участки, прилегающие к литейному производству (до 130 мг/кг).

Необходимо указать на тот факт, что локальное загрязнение формируется за счет неорганизованных выбросов, характеризующихся относительно высоким содержанием металлов, но имеющих довольно незначительную зону распространения, связанную с небольшой высотой выбросов. Как правило, такие зоны распространяются на расстояние, не превышающее нескольких десятков метров. Площадное загрязнение территории промышленной, а также санитарно-защитной зон и прилегающих жилых районов менее специфично и концентрировано, поскольку оно связано с организованными выбросами, характеризующимися их объединением из нескольких технологических систем, наличием очистных сооружений, избавляющих промышленные выбросы от пыли (которая и является основным поставщиком тяжелых металлов в

окружающую среду), а также атмосферным рассеянием, определяемым высотой труб и местными метеорологическими условиями.

В целом, выбросы являются значимым источником тяжелых металлов для прилегающих к промышленным предприятиям районов, однако опасные концентрации токсичных элементов обнаруживаются в основном в непосредственной близости от источника. В то же время ситуация может быть иной в районе производств, не имеющих (или не имевших ранее: оговорка значима, поскольку, как было указано ранее, почвы имеют длительный период самоочищения от тяжелых металлов) эффективных систем очистки промышленных выбросов или где велик объем выбросов, особенно в виде тонкопылеватой фракции (табл. 4).

Имеющиеся данные показывают, что указанные проблемы с выбросами свойственны городам с развитой добывающей промышленностью, а также с наличием крупных предприятий цветной металлургии. Меньшее загрязнение выбросами среди предприятий тяжелой промышленности дает машиностроение и автомобилестроение.

На примере данных обследования почв различных функциональных зон ряда районов заречной части г. Н. Новгорода можно оценить различия между территориями, находящимися под непосредственным воздействием промышленного производства, и относительно удаленными от них (табл. 5). При этом следует учесть, что при размещении площадок отбора проб выбирались места, относительно удаленные от мест хранения и временного накопления отходов.

Участки естественного ландшафта в пределах городской черты характеризуются наименьшим уровнем антропогенного привноса металлов и, соответственно, низким содержанием ТМ (близким к фоновому) в почвах. В почвах же промышленных зон вполне ожидаемо относительно высокое содержание ряда металлов. Следует отметить при этом, что тяжелые металлы не относятся к трансграничным загрязнителям. Разумеется, нельзя отрицать, что определенные количества данных токсикантов переносятся на сотни и тысячи километров, однако они не могут стать причиной экологически значимого загрязнения. В связи с тем, что основная масса металлов находится в составе пылеватой фракции, они оседают в непосредственной близости от источника выброса и аномалии ТМ сосредоточены преимущественно в промышленной зоне.

Загрязнение почв промышленных городов Российской Федерации
(по данным Госкомэкологии, 1999 г.)

Населенный пункт	Зона обследования радиусом, км, вокруг предприятий – источников загрязнения	Приоритетный техногенный металл
<i>Чрезвычайно опасная категория загрязнения $Z_{\phi}^{*} > 128$</i>		
Норильск	0–5	Ni, Cu
<i>Опасная категория загрязнения $32 < Z_{\phi} < 128$</i>		
Белово	0–5	Zn, Cd, Pb, Cu
Горняк	0–5	Cd, Zn, Pb
Кировоград	0–5	Zn, Pb, Cu, Cd
Мончегорск	Территория города	Ni, Cu
Реж	0–5	Ni, Cd, Co, Zn
Рудная Пристань	0-5 вокруг поселка	Pb, Cd, Zn, Cu
Санкт-Петербург	Территория города	Pb, Sb, Zn, Cu, Ni
<i>Умеренно опасная категория загрязнения $16 < Z_{\phi} < 32$ при $Z_k > 16$ и $Z_{\phi} = 14-15$ при $Z_k > 20$</i>		
Алапаевск	0–5	Ni, Cr, Zn, Cu
Асбест	Территория города	Ni, Cr, Zn, Cu
Березовский	0–5	Zn, Pb
Верхняя Пышма	0–5	Cu, Zn, Co
Дальнегорск	0–5	Pb, Zn, Cu
Екатеринбург	Территория города	Цинк, свинец, медь
Комсомольск-на-Амуре	0–5	Zn, Pb, Cu, Ni
Медногорск	0–5	Pb, Cu, Sb, Co
Москва	Территория города	Pb, Zn, Cu
Невьянск	Территория города	Cu, Zn, Pb
Нижний Тагил	Территория города	Cu, Pb, Zn
Орск	Территория города	Co, Ni, Cr, Mo
Первоуральск	Территория города	Cu, Pb, Zn
Ревда	0–5	Cu, Pb, Zn
Свирск	0–5	Pb, Zn
Хрустальный	0–5	Pb, Sb, Cu, Zn
Череповец	Территория города	Cr, Ni, Zn, Cu

* - Z_{ϕ} и Z_k – индексы загрязнения почв, рассчитанные по среднему содержанию ТМ в почвах указанных зон и фоновому содержанию или кларкам соответственно.

Так, содержание свинца в промышленной зоне заречной части г. Нижнего Новгорода в 1,5-8,3 раза, а кадмия – в 1,5-2,6 раза выше, чем в

других функциональных зонах. Аналогичная картина наблюдается и по другим металлам.

Таблица 5

Загрязнение почв г. Нижнего Новгорода тяжелыми металлами, мг/кг

Загрязняющее вещество	Рекреационная зона	Селитебная зона	Промышленная зона	Естественный ландшафт
Свинец	18,9	31,1	47,4	5,7
Кадмий	0,52	0,55	0,82	0,32
Цинк	36,7	33,1	45,7	16,4
Медь	7,8	11,4	32,3	3,9
Никель	13,2	10,4	15,9	8,2
Хром	7,9	8,7	12,7	5,0
Кобальт	9,4	4,5	4,6	2,0
Z _c (усл. ед.)	9,5	11,5	23,2	1,2

Хранение и захоронение отходов производства потенциально также является опасным источником тяжелых металлов для окружающей среды, что следует из химического состава некоторых их видов.

В частности, в составе отходов отдельных гальванических производств ОАО «ГАЗ» содержание цинка достигает 31,7%, хрома – 9,5%, меди – 5,9%, никеля – 4,4%, свинца – 0,1%. В принципе, эти отходы являются привлекательным сырьем для вторичной переработки, однако в складывающихся в большинстве районов экономических условиях ныне эта переработка нерентабельна и отходы, содержащие тяжелые металлы, размещаются на полигонах, санкционированных и несанкционированных свалках.

По данным Госкомэкологии, к 2000 году на территории России количество размещенных отходов гальванических производств находилось на уровне 4,5 тыс. тонн. В целом же содержание токсичных металлов в отходах составило: ртути – 2,7 тыс. тонн, хрома 2,8 тыс. тонн, меди – 20,1 тыс. тонн, свинца – 31,9 тыс. тонн, цинка – 302,9 тыс. тонн. В связи с этим реальное загрязнение промплощадок чаще всего бывает гораздо более высоким именно из-за поступления на поверхность почв некоторого количества отходов в результате потерь при сборе, транспортировке, на конечных стадиях технологических процессов, а также

при достаточно часто встречающихся случаях нарушения технологических процессов.

В отличие от промышленных выбросов, металлы, содержащиеся в отходах, не перемещаются на значительные расстояния и могут являться источниками лишь локального загрязнения. Это положение подтверждается приведенными ниже данными экологического обследования территории, прилегающей к полигону промышленных отходов ОАО «ГАЗ» (почва дерновая кислая литогенная супесчаная в комплексе с торфяно-болотными на супесчаных отложениях) (табл. 6).

Таблица 6

Уровень загрязнения тяжелыми металлами почв полигона
промышленных отходов ОАО «ГАЗ» и прилегающей территории

Расстояние от полигона	Слой, см	мг/кг			
		Pb	Cu	Zn	Ni
Граница полигона	0-5	3,3	531,3	121,9	19,8
	5-20	23,0	22,9	20,6	9,1
100 м	0-5	9,3	6,7	19,9	7,0
	5-20	4,9	3,9	11,6	3,9
300 м	0-5	99,4	27,8	19,5	65,8
	5-20	25,0	15,0	15,5	57,1
500 м	0-5	27,2	7,2	13,2	3,7
	5-20	3,6	1,6	4,2	1,3
1000 м	0-5	4,4	2,1	3,2	2,3
	5-20	5,0	3,4	4,0	1,2
1500 м	0-5	12,7	8,9	11,9	11,7
	5-20	10,5	9,0	8,1	10,5
2000 м	0-5	21,0	6,4	11,0	2,1
	5-20	23,3	6,7	13,7	2,8

Так, содержание меди и цинка в слое почвы 0-5 см, являющееся на границе полигона очень высоким, уже через 100 м снижается в 79 и 6 раз соответственно. На расстоянии 300 м от полигона содержание всех металлов в верхнем слое почвы несколько повышается, что, вероятнее всего, обусловлено влиянием расположенной рядом городской свалки твердых бытовых отходов. Что касается изменения содержания свинца в почве по мере удаления от полигона, то на его концентрацию определяющее влияние оказывают (как было указано выше) другие источники (рядом расположенная автотрасса, свалка ТБО и пр.).

Необходимо иметь в виду, что в настоящее время из-за нехватки площадок, надлежащим образом оборудованных для хранения и захоронения твердых отходов, увеличивается опасность водной и воздушной миграции компонентов отходов, содержащих тяжелые металлы, что увеличивает площадь и степень загрязнения прилегающих территорий.

При прогнозе распространения металлов, содержащихся в отходах, необходимо учитывать форму, в которой они находятся. Наименее подвижными являются металлы, содержащиеся в отходах литейного производства: горелой земле, отходах формовочных смесей, различных шлаках. Скорость их высвобождения немногим выше скорости выветривания первичных горных пород. Значительно более подвижными являются металлы из гальваношламов, которые довольно легко поддаются действию атмосферных осадков. Еще большего внимания требуют иловые осадки очистных сооружений промышленных и коммунальных стоков, опасность которых обусловлена крайне слабой устойчивостью к размыванию и выдуванию, а также очень высокой концентрацией тяжелых металлов.

Недостаточное внимание к выполнению мероприятий по изоляции площадок размещения таких отходов от внешнего воздействия имеет своим следствием чрезвычайно высокий уровень загрязнения прилегающего почвенного покрова и поверхностных вод. Так, в почвах, прилегающих к иловым картам очистных сооружений промышленных стоков ОАО «ГАЗ», эксплуатировавшихся до 2003 года, было зафиксировано повышенное содержание ряда металлов: цинка – до 5025 мг/кг, свинца – 1330 мг/кг, меди – 680 мг/кг, никеля – 440 мг/кг, что потребовало значительных расходов на рекультивацию территории.

Одним из источников загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами является использование некоторых видов отходов в качестве органических удобрений и материала при планировании территории. При недостаточном контроле за составом используемого материала возможно загрязнение почвенного покрова до уровня, опасного для здоровья населения, проживающего на данной территории, а также фитотоксичного для растительного покрова.

В качестве примера можно привести данные, полученные при обследовании парковых зон г. Н. Новгорода. Так, в парке «Дубки» (есте-

ственная дубрава на территории города), на одной из площадок, где использовался твердый осадок очистки промышленных стоков, обнаружено содержание ряда элементов, во много раз превышающее допустимое: кадмия – до 123 мг/кг, хрома – 1227 мг/кг, цинка – 3933 мг/кг, меди – 1559 мг/кг, никеля – 513 мг/кг, свинца – 708 мг/кг.

В то же время следует подчеркнуть, что непосредственно промышленные стоки являются мало значимым источником загрязнения почвенного покрова тяжелыми металлами, что связано с направлением основных геохимических потоков в ландшафте: сбрасываемые в поверхностные водотоки загрязнители могут вернуться в почву лишь в период паводка в течение ограниченного промежутка времени. Как правило, загрязнение возможно лишь в случае сброса загрязненных вод на рельеф местности, что имеет место в достаточно редких случаях. Более реальна опасность загрязнения почв сточными водами птицеводческих и животноводческих предприятий, часто используемыми в качестве органических удобрений. Содержание тяжелых металлов в таких стоках может достигать значений, при которых опасность загрязнения почв и растениеводческой продукции становится вполне реальной, что требует постоянного лабораторного контроля как за составом применяемых для орошения стоков, так и контроля качества и безопасности получаемой продукции (хотя, как правило, загрязнение такими сточными водами значимо лишь для грунтовых вод слабо защищенных почвенных горизонтов песчаного и супесчаного гранулометрического состава).

1.3.3. Агрохимикаты

К агрохимикатам относятся минеральные и органические удобрения, химические мелиоранты, средства защиты растений, а также некоторые бытовые и промышленные отходы, используемые в сельском хозяйстве. Все они в качестве примесей содержат некоторое количество токсичных элементов (табл. 7).

В этом плане пристальное внимание как возможному фактору загрязнения окружающей среды, уделяется минеральным удобрениям, особенно в связи с возросшей популярностью идей о биологическом земледелии. Наиболее существенными как по набору, так и по концен-

трациям примесей тяжелых металлов, являются фосфорные удобрения, а также удобрения, получаемые с использованием экстракционной ортофосфорной кислоты (аммофосы, аммофоски, нитрофосы, нитрофоски, двойные суперфосфаты) (Постников А.В. и др., 1994).

Таблица 7

Сельскохозяйственные источники загрязнения почв тяжелыми металлами, мг/кг сухой массы (Методические указания..., 1992)

Элемент	Орошение сточными водами	Фосфорные удобрения	Азотные удобрения	Известковые материалы	Органические удобрения	Пестициды
As	2-26	2-1200	2,2-120	0,1-24	3-25	22-60
Cd	2-1500	0,1-170	0,05-8,5	0,04-0,1	0,3-0,8	-
Co	2-260	1-12	5,4-12	0,4-3	0,3-24	-
Cr	20-40000	66-245	3,2-19	10-15	5,2-55	-
Cu	50-3300	1-300	1-15	2-125	2-60	12-50
Hg	0,1-55	0,01-1,2	0,3-2,9	0,05	0,09-0,2	0,8-42
Mn	60-3900	40-2000	-	40-1200	30-550	-
Mo	1-40	0,1-60	1-7	0,1-15	0,05-3	-
Ni	16-5300	7-38	7-34	10-20	7,8-30	-
Pb	50-3000	7-225	2-27	20-1250	6,6-15	60
Se	2-9	0,5-25	-	0,08-0,1	2,4	-
Sn	40-700	3-19	1,4-16	0,5-4,0	3,8	-
Zn	700-49000	50-1450	1-42	10-450	15-250	1,3-25

Природные фосфатные руды могут содержать значительные количества токсических элементов. В фосфатах, добываемых в Австралии, содержится 4-109 мг/кг кадмия, в североамериканских – 3-130 мг/кг, встречаются фосфориты с содержанием кадмия 980 мг/кг (Rothbaum H.P. et al., 1986). Кроме кадмия, фосфатные руды имеют в своем составе примеси свинца (до 1500 мг/кг) и других металлов (Свинец в окружающей среде, 1987). Удобрения, производимые на основе такого сырья, действительно являются потенциальными источниками загрязнения. Многие авторы отмечают повышенное содержание кадмия в удобрениях, достигающее 170 мг/кг в простом суперфосфате, 17 мг/кг – в двой-

ном, 153 мг/кг – в диаммофосе (Минеев В.Г. и др., 1993; Beaufays J.M., Nangniot P., 1976). Особенно велика опасность загрязнения для почв парников и теплиц, где применяются повышенные нормы минеральных удобрений. Однако существует мнение, что вклад минеральных удобрений в загрязнение почв тяжелыми металлами не столь существен. Так, например, J.J. Mortvedt (1987) сообщает, что нормальный уровень использования фосфорных удобрений в США за последние 50 лет не дал увеличения содержания тяжелых металлов в главных зерновых культурах.

Исследования, проводившиеся в нашей стране, в большинстве своем дают заключение о безопасности фосфорных удобрений в отношении загрязнения тяжелыми металлами. Удобрения, производимые на основе отечественного сырья, значительно отличаются от зарубежных в лучшую сторону, что связано с небольшим содержанием в них токсичных примесей. Расчеты показали, что применение данных удобрений в рекомендуемых дозах не даст значительного увеличения содержания нежелательных элементов в почве и сельскохозяйственной продукции

Органические удобрения значительно менее концентрированы по содержанию тяжелых металлов, чем минеральные, однако, учитывая разницу в применяемых нормах, их не стоит сбрасывать со счетов. Поэтому в хозяйствах, в которых применяются высокие нормы органических удобрений (как правило, эти хозяйства располагаются вблизи крупных животноводческих комплексов), необходимо учитывать в них содержание тяжелых металлов.

Результаты оценки экологического состояния почв (дерново-подзолистые супесчаные и легкосуглинистые) свинокомплекса «Ильиногорское» (Нижегородская область), средняя насыщенность которых органическими удобрениями в 1996-2002 гг. составляла 232 т/га, показывают заметное увеличение содержания тяжелых металлов по сравнению с их фоновым содержанием. Концентрация металлов в удобрительном материале составляла (на естественную влажность): свинца – 1,4-1,8 мг/кг, кадмия – 0,01-0,02 мг/кг, цинка – 5,6-6,3 мг/кг, никеля – 1,3-1,5 мг/кг. На супесчаных разностях площадь загрязнения составила 30%, а на суглинистых – 79% территории. Приоритетным загрязнителем являлся цинк, содержание которого достигало 61 мг/кг (Титова В.И. и

др., 2003). Отдельно следует подчеркнуть, что в почвах с чрезвычайно высокой степенью насыщенности органическими удобрениями, кроме увеличения валового содержания токсичных металлов, необходимо учитывать возможность увеличения содержания их подвижных форм.

В качестве химических мелиорантов в Нечерноземной зоне используются, как правило, известковые материалы различного происхождения. Некоторые из них – сапропели, известняковая и доломитовая мука, известковые отходы различных производств – могут иметь в своем составе свинец и кадмий в количествах, превышающих их кларк в почвах. В известковых отходах концентрация токсичных примесей особенно значительна.

Муниципальный мусор, компосты из него, осадки сточных вод содержат большое количество органического вещества и возможность использовать их в качестве органических удобрений весьма привлекательна. Однако, как правило, в них содержатся слишком высокие концентрации токсических элементов и при ненормированном использовании отходов возможно существенное загрязнение почвы и сельскохозяйственной продукции. Чрезвычайно разнообразны по набору содержащихся в них элементов осадки сточных вод. Концентрация тяжелых металлов варьируют в них в очень широких пределах, зачастую превышая установленные нормативы.

Использование некоторых пестицидов также служит источником поступления токсических элементов в почвы. Средства защиты растений могут служить источником загрязнения почв свинцом, мышьяком, медью, ртутью, цинком. Так, по сообщениям ряда авторов, применение арсенатов свинца может поднять содержание свинца в почвах до 500 мг/кг (Freedman B., Hutchinson, 1981; Merry R.H. et al., 1983). Обработка сельскохозяйственных растений мышьяксодержащими препаратами в ряде ферм США привела к увеличению содержания мышьяка в почве до 165-830 мг/кг при фоновом содержании 13-14 мг/кг (Woolson E.A. et al., 1971).

При оценке потока токсичных элементов, поступающих из различных веществ, применяемых в сельском хозяйстве, отмечается, что основная масса поллютантов (72-98%) приходится на удобрения и мелиоранты. Однако в это количество входят и осадки сточных вод, ис-

пользуемые в качестве органических удобрений. На их долю приходится более половины загрязнения. Поступление металлов с традиционными органическими удобрениями (навоз, навозная жижа) и известковыми материалами различается в небольшой степени и составляет, например, 14,6 и 26,4% по свинцу и 20,6 и 14% по кадмию. Применение минеральных удобрений дает 2,5-3% загрязнения тяжелыми металлами (Овчаренко М.М., 1995).

По данным ЦИНАО и ГЦАС «Московский» в 80-90^е годы в почвы с сельскохозяйственными средствами соответственно поступали (г/га): с органическими удобрениями – свинца 28,7 и 20,9; цинка 120,0 и 87,1; меди 23,8 и 17,1; кадмия 10,9 и 7,9; никеля 85,6 и 63,4; хрома 91,6 и 67,0; с известковыми материалами – свинца 52,1 и 39,0; цинка 29,2 и 21,8; меди 8,1 и 6,0; кадмия 7,6 и 3,1; никеля 41,7 и 31,2; хрома 51,4 и 38,5 (Праздников С.С. и др., 1996).

Таким образом, за исключением случаев применения очень высоких доз органических удобрений в зоне влияния предприятий индустриального животноводства, а также использования в качестве удобрений осадков сточных вод, внесение тяжелых металлов в почвы с наиболее распространенными в сельскохозяйственном производстве удобрениями и химическими мелиорантами не может служить причиной заметного увеличения степени загрязнения сельскохозяйственных угодий.

Глава 2. ТОКСИЧНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В процессе жизнедеятельности организм реагирует на поступление любого элемента (в том числе и из числа ТМ), включая его в цикл внутренних превращений, или стремясь избавиться от него. На рисунке 2 изображена реакция организма на возрастание концентрации металлов в объектах окружающей среды (вода, пища, воздух и др.) и в самом организме. При этом сплошная линия вполне соответствует известному закону толерантности В. Шелфорда (1913), сформулированному практически для всех факторов окружающей среды, в том числе и для химических элементов и соединений.

биологический ответ

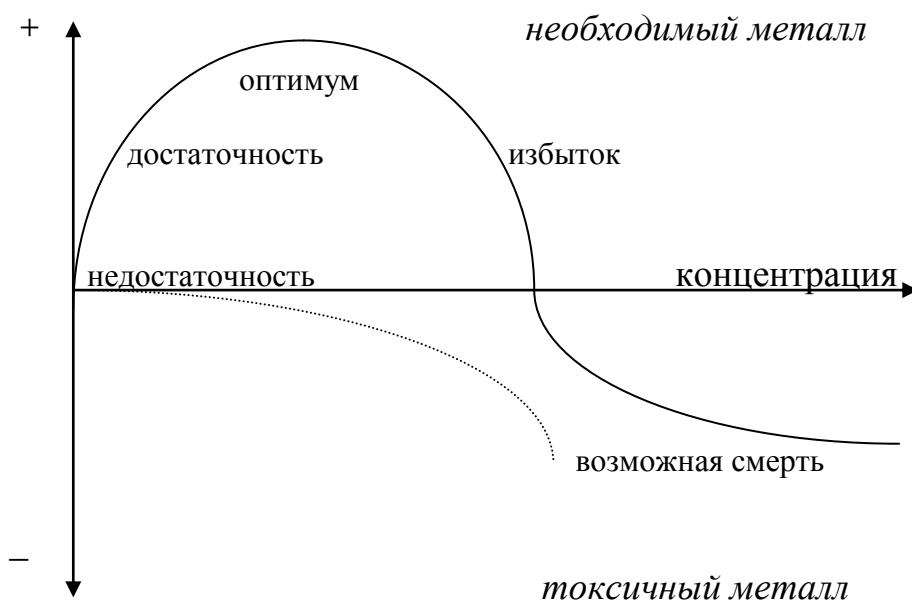


Рис. 2. Биологический ответ на возрастание концентрации необходимого (сплошная линия) и токсичного (пунктирная линия) металла (Некоторые вопросы токсичности..., 1993)

Согласно этому закону, увеличение концентрации элемента сопровождается немедленным положительным биологическим ответом. Далее положительный эффект увеличения концентрации элемента проходит через максимум и начинает падать до отрицательных величин: биологический ответ организма становится негативным, а элемент переходит в раз-

ряд токсичных веществ. Кривая такого типа характерна для металлов, играющих какую-либо положительную роль в функционировании организма (Cu, Zn, Co, Cr, Ni и др.). Пунктирная линия демонстрирует биологический ответ организма на совершенно вредное вещество, не проявляющее эффектов необходимого или стимулирующего вещества (Hg, Pb). Отрицательный эффект проявляется с запаздыванием, которое свидетельствует о том, что живой организм способен противостоять небольшим количествам токсичного вещества до тех пор, пока не будет преодолена определенная пороговая концентрация.

Из рисунка также следует, что необходимые элементы могут стать токсичными при избытке их потребления.

Концентрация всех необходимых для жизни элементов находится под строгим контролем комплекса физиологических процессов, называемого *гомеостазом*. Процесс поступления и выведения токсичных элементов также в определенной степени контролируется организмом, при этом буферная емкость защитных систем организма ограничена. Некоторые данные по содержанию тяжелых металлов в организме человека и токсичным дозам приведены в таблице 8.

2.1. Основы токсического воздействия тяжелых металлов на человека и животных

Существует несколько механизмов попадания токсичных металлов в организм человека и животных: 1) ингаляционный; 2) пероральный; 3) через кожные покровы. Последний из механизмов не имеет существенного значения.

Наиболее серьезное токсическое действие токсичных металлов возникает при вдыхании пыли (ингаляционное воздействие), как правило, происходящем на промышленном предприятии. Особенно опасны частицы диаметром 0,1-1 мкм, которые эффективно адсорбируются легкими. Легкие поглощают ионы металлов, поступающие затем в жидкие среды организма, в десять раз эффективнее, чем желудочно-кишечный тракт. Но в то же время ингаляционное отравление встречается нечасто и основной

способ проникновения токсичных металлов в организм – пероральный с продуктами питания и водой.

Механизмы токсического воздействия тяжелых металлов на организмы до конца не выяснены, однако в общих чертах носят следующий характер. Ионы металлов стабилизируют и активируют многие белки (ионы металлов требуются для функционирования 1/3 всех ферментов). При токсикозе происходит конкуренция между необходимыми и токсичными ионами за обладание местами связывания в белках. Многие белковые макромолекулы имеют свободные сульфгидрильные группы, способные вступать во взаимодействие с тяжелыми металлами (Cd, Hg, Pb и др.). Однако точно не установлено, реакции с какими именно белковыми макромолекулами наносят наиболее серьезный ущерб.

Токсичные ионы распределяются между многими тканями и не всегда наибольший урон соответствует наибольшей концентрации металла. Так, например, большая часть свинца (90%) находится в костях, однако его токсичность проявляется за счет оставшихся 10%, распределенных в иных тканях организма.

Отрицательный эффект взаимодействия тяжелых металлов с биологически активными макромолекулами связан со следующими процессами:

- вытеснением необходимых металлов из их активных мест связывания токсичным металлом;
- связыванием части макромолекулы, необходимой для нормальной жизнедеятельности организма;
- сшиванием макромолекул с образованием биологических агрегатов, вредных для организма;
- деполимеризацией биологически важных макромолекул;
- неправильным спариванием оснований нуклеотидов и ошибками в процессах белкового синтеза (Eichhorn G.L., 1974: цит. по Эйхенбергер Э., 1993).

Результатом токсического воздействия тяжелых металлов на организм является нарушение функционирования ряда его жизненно важных систем и инициирование нежелательных процессов (Hodgson E., 1997), часть из которых описана ниже.

Таблица 8

Содержание тяжелых металлов в организме человека и их токсичность
(Эмсли Дж., 1993)

Показатели	Элемент							
	Hg	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr	As
Биологическая роль	отсутствует	отсутствует	не изучена	важен	важен	важен (?)	важен	важен (?)
Содержание :								
- мышечная ткань, мг/кг	0,02-0,7	0,23-3,3	0,14-3,2	240	10	1-2	240-840	0,01-0,65
- костная ткань, мг/кг	0,45	3,6-30	1,8	75-170	10-260	0,7	0,1-33	0,08-1,6
- кровь, мг/л	0,0078	0,21	0,0052	7,0	1,01	0,01-0,05	0,006-0,11	0,0017-0,09
Ежедневный прием с пищей, мг	0,004-0,002	0,06-0,5	0,007-3	5-40	0,50-6	0,3-0,5	0,01-1,2	0,04-1,4
Токсическая доза, мг	0,4	1	3-330	150-600	>250	50*	200	5-50
Летальная доза, г	0,15-0,3	10	1,5-9	6	д.о.**	д.о.	>3	0,05-0,34
Содержание в организме среднего человека (масса тела 70 кг), мг	д.о	120	50	2300	72	1	д.о	18

* - установлена для крыс; ** - данные отсутствуют

Ферменты и ферментные системы

Ингибирование работы ферментов происходит по двум механизмам: при взаимодействии металла с сульфгидрильными группами (SH) белковых молекул и в результате замещения в составе фермента необходимого металла. Например, свинец способен к замещению цинка в составе дегидратазы δ -аминолевулиновой кислоты, ингибируя таким образом синтез гема, важного компонента гемоглобина и гем-содержащих ферментов.

Клеточные органеллы

Токсичные металлы могут воздействовать на структуру и функции многих клеточных органелл. Например, функции эндоплазматического ретикулума могут быть нарушены в результате ингибирования его ферментных систем. Металлы могут ингибировать работу дыхательных ферментов в митохондриях.

Канцерогенез

Некоторые металлы способны инициировать развитие раковых опухолей у человека и животных. Так, например, мышьяк, некоторые соединения хрома и никель являются канцерогенами. Возможно, канцерогенное воздействие оказывают также бериллий, кадмий и некоторые другие металлы. Вероятно, это результат взаимодействия указанных металлов с ДНК.

Почки

Поскольку почки являются органом, отвечающим за экскрецию, это обычная мишень для металлов, выводимых из организма. Кадмий и ртуть являются основными нефротоксикантами (нефротоксикоз – токсическое воздействие на почки). Механизм их воздействия на организм будет рассматриваться далее.

Нервная система

Нервная система – также обычная мишень для токсичных металлов, особенно для органо-минеральных соединений. Так, например, метилртуть благодаря своей липофильности легко проникает из крови в

нервные ткани. В то же время неорганическая ртуть лучше растворяется в воде и ее главной мишенью являются почки. То же относится и к свинцу. Его органо-минеральные соединения (например, тетраэтилсвинец) являются нейротоксикантами, в то время как неорганический свинец в первую очередь оказывает воздействие на ферменты.

Дыхательная система

Органы дыхания являются мишенью для тяжелых металлов при вдыхании их паров. Острое воздействие может вызвать раздражение и воспаление дыхательного тракта, в то время как хроническое воздействие может вызвать образование раковой опухоли.

Эндокринная и репродуктивная системы

Тяжелые металлы могут вызвать дисфункцию мужских и женских репродуктивных органов посредством воздействия на нейроэндокринную и гормональную системы. Кроме того, некоторые металлы оказывают и прямое воздействие. Так, кадмий и свинец, аккумулируясь в мужских половых органах, вызывают их дегенерацию и ингибируют сперматогенез.

Часто при исследованиях токсичности металлов принимают во внимание лишь возможный летальный эффект (острая токсичность), однако сублетальное (хроническое) воздействие может быть более важным как на уровне индивидуальных организмов, так и на уровне сообществ.

Выделяют следующие эффекты сублетального воздействия:

- морфологические изменения;
- изменение скорости роста организмов, их полового развития и размножения;
- поведенческие изменения, то есть понижение способности спастись от хищников или эффективно конкурировать с другими организмами;
- генетические модификации (Эйхенбергер Э, 1993).

Изучение механизмов защиты от повышенных концентраций тяжелых металлов находится в основном на ранней стадии. Тем не менее, уже на настоящее время можно выделить некоторые из них.

Установлено, что устойчивость по отношению к токсикантам может быть достигнута с помощью следующих механизмов:

- уменьшение поступления токсикантов в организм;
- перевод токсикантов в неактивную форму путем их изоляции или осаждения;
- увеличение выделения токсикантов.

Разберем подробнее действие указанных механизмов.

Ограничение поступления токсикантов в организм

Токсиканты могут проникать в организм непосредственно через его поверхность, через органы дыхания и пищеварения. Ограничение поступления токсикантов в организм может быть обусловлено механическими, химическими или физико-химическими причинами.

Механическое ограничение в виде плотных кожных, волосяных, слизистых покровов может действовать в отношении первого из этих путей. Химическое и физико-химическое взаимодействие покровных тканей с металлами может способствовать их сорбции, переводу в малоактивное состояние и последующему отшелушиванию. Очевидно, что организмы с более развитыми покровными тканями более устойчивы к неблагоприятным воздействиям.

Перевод токсикантов в неактивную форму

Многие организмы, существующие в условиях избытка неблагоприятно действующего элемента или соединения, выработали механизмы по нейтрализации элементов, преодолевших поверхностный барьер. Металлы переходят в менее вредные формы следующими путями: транспорт металла кровью в другие ткани, где он может быть иммобилизован (например, свинец в костях); превращение печенью и почками в менее токсичную или более свободную (легко выводимую из организма) форму.

При малых дозах воздействия почки и печень увеличивают синтез металлоорганических соединений, содержащих серу. Тиольные SH-группы меркаптанов (буквальный перевод - “улавливающие ртуть”), имеют кислотные свойства и образуют с ионами тяжелых металлов соли (меркаптиды). Наиболее предпочтительными реакционными партнерами

меркаптанов являются Cd, Hg, Pb, и Zn. Такие металлоорганические соединения, содержащие серу, называют металлотионинами (встречается также название “стрессовые белки”). При этом интересен тот факт, что синтез организмом меркаптанов увеличивается при стрессовом воздействии металлов и напоминает действие иммунных систем в отношении патогенных микроорганизмов, а введение в организм небольших количеств цинка перед возможным воздействием кадмия или ртути, как при вакцинации, увеличивает количество меркаптанов для связывания и этих элементов.

В то же время при сильных воздействиях тионины металлов накапливаются в избыточных количествах и могут приводить к функциональным расстройствам. Так, у курильщиков из-за этого в два раза по сравнению с некурящими увеличивается концентрация кадмия в почках в виде тионинов кадмия (в сигаретном дыме имеется, помимо всего прочего, повышенное содержание кадмия).

У ряда организмов возможна иммобилизация металлов путем их сорбции в виде комплексов в межклеточном пространстве, а также внутри клеток в цитоплазме (образование комплексов) и в лизосомах.

Большая часть металлов связывается в виде нерастворимых солей в костных образованиях (несъедобных частях тела, в результате чего не происходит их биоаккумуляции).

Выделение (экскреция) токсикантов

Большая часть металлов попадает в организм через органы пищеварения. При этом через стенку кишечника может проникнуть очень небольшое количество элемента, как правило, не более 5-7%. Остальная часть токсичных элементов выводится из организма с фекальными массами. Однако это справедливо лишь для катионов металлов. Если элемент содержится в виде аниона (Cr (IV), As (V) и (III) или в виде органо-минерального соединения (метилртуть), кишечный барьер преодолевается относительно легко.

Далее более подробно рассмотрим воздействие отдельных металлов на организм.

2.2. Химическая природа токсичности отдельных тяжелых металлов

РТУТЬ

Ртуть известна человеку приблизительно с 1500 г. до н.э. Ее основной минерал – киноварь (HgS), использовался при изготовлении красителей. Ртуть – один из немногих элементов, которые при комнатной температуре находятся в жидком состоянии. Хотя ее точка кипения достаточно высока (357°C), она очень летуча, что делает этот элемент более опасным: в одном кубометре насыщенного при 25°C пара содержится 20 мг ртути. Элемент практически нерастворим в воде (не более 56 мкг/л).

Ртуть находится в природе в виде паров металла Hg^0 , одно- и двухвалентных солей, моно- и диметилпроизводных CH_3Hg^+ и $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Процесс метилирования ртути протекает под действием микроорганизмов в почве и воде. Данный процесс увеличивает кумулятивную способность ртути, что вызывает сильное ее накопление в пищевых цепях и, в частности, в рыбной продукции, потребляемой человеком.

Ртуть применяется в приборостроении и электротехнике для заполнения контрольно-измерительной, медицинской, электро- и теплотехнической аппаратуры, используется для извлечения металлов из руд в виде амальгам, в составе краски для морских судов, в химико-фармацевтической промышленности.

Ртутное отравление, профессиональное и бытовое, давно известно человечеству. Профессиональный контакт осуществляется, прежде всего, при ингаляции ртутных паров в процессе получения гидроксида натрия и хлора электрогидролизом, а также при производстве ртутьсодержащих изделий, например, термометров. У населения главной причиной отравления является метилртуть.

Одним из примеров массового отравления людей ртутью (точнее, ее наиболее токсичной производной – метилртутью) стала так называемая «минаматская катастрофа» в Японии (1956 г.). На одной из химических фабрик, находящейся на берегу р. Минамата, впадающей в Токийский залив, применялась ртуть в качестве катализатора при производстве поливинилхлорида. Известно, что японское послевоенное «экономическое чудо» было достигнуто при практически полном отказе от какой либо очистки промышленных стоков, поэтому ртуть, содержащаяся в отходах, попадала в залив и сорбировалась органическими взвесь-

ми. Далее ртуть по пищевой цепочке «детрит-микроорганизмы-зоопланктон-рыба» накапливалась в ее высших звеньях и достигала концентрации 5-20 мг/кг. При таких условиях рыба теряла способность нормально плавать и становилась легкой добычей рыбаков, которым для поимки рыбы было достаточно сачка. Лишь после смерти нескольких человек было установлено, что ее причиной было ртутное отравление, а упомянутая фабрика была его причиной. Руководство фабрики категорически отрицало свою вину. В ответ на это рыбаки подожгли фабрику. После этого было инициировано судебное разбирательство, в результате которого фабрика была закрыта, фирма была вынуждена выплачивать пострадавшим компенсацию. Кроме того, бухта у г. Минамата была осушена, а ил, все еще содержащий ртуть, был извлечен со дна.

Еще один случай массового отравления людей ртутью имел место в 1971-72 гг. в Ираке и был связан с ртутьсодержащими пестицидами, используемыми для протравливания семенного зерна.

В 1971 году правительство Ирака закупило в США партию семенного зерна для распределения его среди населения. Оно имело более высокое качество, чем местное, и у неграмотного сельского населения часто возникало искушение использовать его в пищу. Разумеется, правительство сообщало, что зерно протравлено, однако в результате известного недоверия людей к властям на эти сообщения не обращали должного внимания. Протравленное зерно было окрашено в красно-бурый цвет, но, к сожалению, эта краска легко отмывалась, а сам протравитель оставался в зерне. Дело усугублялось еще и тем, что у тех, кто ел хлеб, приготовленный из этого зерна, очевидные признаки отравления проявлялись не сразу. В 1972 году началась катастрофическая реакция – несколько сотен человек умерло и тысячи (а возможно, десятки тысяч) заболели. Как стало известно, в больницы было принято 6530 отравившихся, из которых 495 умерло (Эйхлер В., 1993).

Отчасти из-за таких массовых отравлений ртутью резко снизилось ее производство и использование. Так, мировое производство ртути упало с 10364 т в 1971 году до 6051 т в 1978 году. В сельском хозяйстве США в 1968 году использовали 118 т ртути, а в 1975^м – всего 21 т.

Основным способом попадания ртути в организм человека является ее поступление с продуктами питания (Позняковский В.М., 1996). Фоновое содержание ртути в съедобных частях сельскохозяйственных растений составляет от 2 до 20 мкг/кг, редко до 50-200 мкг/кг. Среднее содержание в овощах – 3-59, фруктах – 10-124, бобовых – 8-16, зерновых – 10-103 мкг/кг. Наибольшая концентрация ртути обнаружена в шляпочных

грибах – 6-447 мкг/кг. В отличие от растений, в грибах может синтезироваться метилртуть.

Фоновое содержание ртути в продукции животноводства составляет (мкг/кг): мясо – 6-20, печень – 20-35, почки – 20-70, молоко – 2-12, коровье масло – 2-5, яйца – 2-15. Мясо рыбы отличается наибольшей концентрацией ртути и ее соединений, поскольку рыба активно аккумулирует их из воды и корма. В мясе хищных пресноводных рыб уровень ртути составляет 107-509 мкг/кг, травоядных – 79-200 мкг/кг, океанических – 300-600 мкг/кг. Организм рыб способен синтезировать метилртуть, которая накапливается в печени.

Неорганическая ртуть плохо поглощается в кишечном тракте человека при поступлении с пищей (не выше 7%), тогда как метилртуть CH_3Hg^+ сорбируется на 95% независимо от способа ее приема. При этом молодые организмы сорбируют ртуть гораздо быстрее взрослых. Сорбция метилртути в кишечнике может подавляться нормальной кишечной микрофлорой, способной деметилировать CH_3Hg^+ . Элементарная ртуть, поступившая в организм ингаляционным путем, абсорбируется в органах дыхания практически полностью.

Схема распределения ртути в организме зависит от ее химической формы. Все ее формы (Hg^0 , Hg^{2+} и CH_3Hg^+) имеют высокое сродство к клеткам почек. В центральной нервной системе откладываются как вводимый ингаляцией Hg^0 , так и CH_3Hg^+ , поступивший перорально.

Главный путь выведения ртути из организма зависит от формы ее приема. В случае приема метилртути фекальная экскреция имеет наибольшее значение, при этом примерно половина количества появляется в фекальной массе в неорганической форме. Напротив, только около 10% ртути выделяется с мочой в виде неорганической соли. Неорганическая ртуть выводится в основном с мочой (Хэммонд П.Б., Фолкс Э.К., 1993). По данным ряда авторов, 40% ртути выводится почками, 30-35% - железами толстых кишок, а 20-25% - слюнными железами (Вредные вещества..., 1963).

В человеческом организме период полувыведения ртути варьирует от нескольких месяцев до нескольких лет.

Токсическое воздействие ртути зависит от ее химической формы и способа проникновения в организм. Различия в действии разных соединений ртути тесно связаны с их всасыванием, распределением и выделением. При вдыхании ртутные пары активно абсорбируются и аккумулируются в мозге, почках, яичках. При ее концентрации в воздухе не выше $0,25 \text{ мг/м}^3$ ртуть полностью задерживается в легких. Острое отравление вызывает разрушение легких. *Симптомами острого отравления при вдыхании паров ртути являются общая слабость, отсутствие аппетита, головная боль, боли при глотании, болезненность десен, боль в животе, резко выраженные изменения в полости рта (ртутный стоматит), желудочные расстройства, катаральные явления в легких.* При остром отравлении сулемой возможна мгновенная смерть, обусловленная поражением автоматических двигательных узлов сердца, а также спинного мозга. В менее острых случаях возможно поражение желудочно-кишечного тракта, почек и печени. При заглатывании ртути происходит осаждение белков из мукомембран желудочно-кишечного тракта, сопровождаемое болью в животе, рвотой и поносом. В желудке и кишечнике обнаруживаются воспалительные изменения и геморрагические изъязвления (особенно в толстых кишках), в почках происходит белковая дегенерация с переходом в омертвление клеточных элементов. Если пациент выживает, то критическим органом становится печень. Имеет место некоторый гемолиз эритроцитов. Ртуть с легкостью преодолевает плацентарный барьер, поэтому дети в период внутриутробного развития подвергаются ртутному воздействию наравне с матерями, и даже в большей степени из-за слабых защитных механизмов. В легких случаях отравления нарушенные функции организма восстанавливаются через 2-3 недели, в тяжелых – развиваются резкие изменения в почках. При этом через 5-6 дней наступает смерть.

Хроническое отравление вызывает нарушения в центральной нервной системе. Персонаж “Алисы в стране чудес” – сумасшедший Шляпник (Болванщик) – яркий пример жертвы профессионального заболевания от отравления нитратом ртути, используемым при обработке меха: элементная и метилированная ртуть в основном поражают периферийную и центральную нервную систему. Ртутные пары (Hg^0) обычно вызывают нейро-

психическое действие, которое проявляется в застенчивости, робости, пугливости, подавленности. Больные при этом становятся крайне раздражительными, угрюмы, часто плачут. В целом этот комплекс относится к патологически повышенной возбудимости. Метилртуть имеет сенсорно-моторное (двигательное – нарушение походки, сокращение поля зрения, затрудненное глотание) воздействие. Две этих формы – нейропсихологическое и сенсорно-моторное влияние – оказывают, в общем, одинаковое нейрпатологическое воздействие на элементы нервной клетки, а различия в проявлениях токсичности вызваны распределением этих форм в мозге и их воздействием на разные нервные сферы.

Чрезвычайно чувствительны к действию ртути почки, что вызвано сродством их клеток к ртути (в основном, в ионной форме Hg^{2+}). При этом в почках аккумулируется основная порция общего ее количества.

В ряде работ описываются случаи длительного воздействия крайне низких концентраций ртути (микромеркуриализм) на уровне сотысячных долей мг/л и ниже. Первая степень заболевания выражается в снижении работоспособности, повышенной утомляемости, возбудимости. Вторая степень характеризуется большей выраженностью данных явлений, а также нарастающим ослаблением памяти, беспокойством и неуверенностью в себе, головными болями. Одновременно возможны катаральные явления в верхних дыхательных путях, воспалительные изменения слизистой оболочки полости рта, кровоточивость десен, чувства сердечного беспокойства, учащенные позывы к мочеиспусканию (диарея). Симптомы третьей степени сходны с описанными выше в качестве характерных для обычного хронического отравления.

Диагностика микромеркуриализма крайне трудна. Очень часто его случаи идут под диагнозом заболевания верхних дыхательных путей или нервной системы, неврастении, истерии и т.д.

Смертельной дозой ртути для человека при введении в желудок является 0,2-0,5 г. При вдыхании паров ртути симптомы острого отравления возникают при ее концентрации в воздухе около 0,05 мг/л и даже 0,00013-0,00016 мг/л. Данные о том, какие концентрации ртути ведут к хроническому отравлению, весьма противоречивы и варьируют в пределах 0,0013-0,00001 мг/л. Проявления микромеркуриализма наблюдались при концен-

трации ртути в воздухе 0,000009-0,00086 мг/л (Вредные вещества..., 1963).

Достоверного мутагенного воздействия у ртути не обнаружено. Однако, у жителей залива Минамата, подвергшихся токсическому воздействию ртути, отмечено большее количество хромосомных отклонений по сравнению с контрольной группой. Аналогичные данные имеются и в отношении людей, подвергшихся ртутному воздействию при промышленных авариях. В то же время получено немало прямо противоположных результатов. Таким образом, возможность воздействия ртути на генетический материал остается предметом дальнейших исследований.

КАДМИЙ

Кадмий был открыт в 1817 году Ф. Штроемeyerом (Геттинген, Германия). Название элемента произошло от латинского *cadmia* – цинковая руда. Очевидно, это связано с тем, что он в больших количествах обнаруживается в составе цинковых руд (обычно 0,1-0,5%, реже 2-5%) в виде минерала гринокита (CdS).

Значение кадмия для окружающей среды определяется двумя его свойствами: 1) сравнительно высоким давлением паров, определяющим легкость его испарения, например, при плавлении или при сгорании углей; 2) высокой растворимостью в воде, особенно при слабокислой реакции среды. Широкое распространение кадмия в топливах, удобрениях, рудных отвалах и вышеназванные свойства способствует постоянному увеличению его содержания в окружающей среде. В результате этого кадмиевое отравление становится основной проблемой для людей, проживающих в промышленных зонах.

Так, например, болезнь “итаи-итаи” (японский эквивалент выражения «ох-ох») в Японии (близ г. Тойяма) была вызвана присутствием кадмия в ирригационной воде для посадки риса, которую брали из реки Инцзу, загрязненной кадмием, свинцом и цинком, попавшими туда из цинковых разработок. Название болезни происходит от боли в спине и ногах, сопровождающей болезнь, и потери кальция из костей (обычно у старых женщин), которые приводят к ломкости костей. Известен случай с 72^{мг} переломами у одного человека.

Установлено, что примерно 80% кадмия поступает в организм человека с пищей, 20% - через легкие при дыхании и курении (Позняковский В.М., 1996).

В одной сигарете содержится 1,5-2,0 мкг кадмия. В обычных условиях содержание кадмия в растительных продуктах составляет: зерновые – 28-95, горох – 15-19, фасоль – 5-12, картофель – 12-50, капуста – 2-26, помидоры – 10-30, салат – 17-23, фрукты – 9-42, растительное масло – 10-50, сахар – 5-31, грибы – 100-500 мкг/кг. В продуктах животного происхождения кадмия содержится, мкг/кг: молоко – 2,4, творог – 6, яйца – 23-250.

Вне производства количество кадмия в организме определяется его поступлением с пищей и водой. Существенным источником кадмия является курение. При этом ингаляционное поступление металла более опасно, чем пероральное, так как сорбируемость вдыхаемого кадмия гораздо выше.

Кадмий, поступивший с пищей, как и другие тяжелые металлы, тяжело преодолевает кишечный барьер. На это влияют различные факторы. Например, катионы типа кальция и цинка подавляют абсорбцию кадмия. Основная часть металла захватывается слизистой кишечника, а затем удаляется путем слущивания клеток эпителия. В целом, высшие животные и человек абсорбируют только 1-5% кадмия (за исключением периода новорожденности, когда кишечный барьер преодолевается довольно легко).

Поглощенный кадмий аккумулируется в первую очередь в печени, хотя сорбируется и другими органами, в частности, мужскими половыми. Некоторое количество элемента поступает в кровь. Циркулирующий в организме кадмий может частично связываться с металлотионином, легко сорбируемым почками. Но большая часть кадмия поглощается корковым слоем почек и может накапливаться в течение многих лет. Результатом является их повреждение.

В противоположность ртути, кадмий не способен преодолевать плацентарный барьер и организм новорожденного вообще не содержит этого элемента.

Биологический период полувыведения кадмия составляет около 20 лет. Как следствие этого – увеличение содержания кадмия в почках в течение жизни человека от нуля при рождении до 20 мг в пожилом возрасте (для некурящих) и 40 мг для взрослого курящего человека. Основной путь выведения из организма – через мочу, хотя в сравнении с общим количеством элемента в организме, выделенное с мочой количество невелико.

Подобно другим тяжелым металлам, кадмий легко реагирует с белковыми макромолекулами и другими биологически важными молекулами. Химическое подобие кадмия и цинка приводит к замещению цинка кадмием в ряде ферментов. Действие кадмия может отразиться на многочисленных органах, включая легкие, простату, семенники, сердце, печень, почки. Попадая с пищей в организм, кадмий транспортируется кровью в другие органы, где он связывается глутатионом и гемоглобином эритроцитов. Кровь курильщиков содержит кадмия примерно в 7 раз больше, чем кровь некурящих. В результате длительного хронического отравления почки собирают главную часть от общего содержания кадмия в организме, а почечная кора становится главной мишенью для этого токсиканта.

При остром отравлении пылью или дымом, содержащими кадмий, явления интоксикации наступают спустя латентный период, длящийся 10-36 часов, хотя в некоторых случаях до первых симптомов проходит 0,5-2 часа. В этот период могут наблюдаться раздражения слизистых оболочек носа, глотки (сухость, сладкий вкус во рту) и глубоких дыхательных путей, головная боль в области лба, головокружение, тошнота, бледность, слабость. Затем развивается трахеит, бронхит с острыми приступами кашля с мокротой, бронхопневмония, отек легких, повышается температура. Кроме того, возникают боли в суставах, в области грудины. При благоприятном исходе происходит медленное выздоровление. В противном случае – смерть от отека легких или бронхопневмонии, чаще всего, на пятый день.

При хроническом воздействии к ранним симптомам относятся снижение обоняния вплоть до его полной утраты, «кадмиевый» насморк, головная боль, головокружение, нарушение аппетита, потеря веса. Затем могут развиваться носовые кровотечения, изъязвление и прободение носовой перегородки, прогрессирующий пневмосклероз, эмфизема легких и другие явления. Кроме того, происходит разрушение печени, сильная дисфункция почек в связи с протеинурией (появление белка в моче). Болезнь сопровождается болями в спине и ногах, как результат декальцификации костей, которая приводит к их ломкости. При выраженном храни-

ческом отравлении выздоровление маловероятно. Возможна инвалидность или смерть от эмфиземы легких или ее осложнений.

Большинство опытов, поставленных с целью выявления мутагенного воздействия кадмия на организм, показало отсутствие прямого влияния элемента на генетический материал. Однако не исключается возможность синергического воздействия нескольких металлов (совместно с кадмием), способного вызвать генетические отклонения.

Никакой специальной терапии для лечения кадмиевого отравления нет, а хелатирующие агенты, которые используются при отравлении некоторыми другими металлами в целях ускорения их выведения из организма, могут только перераспределить кадмий по организму (например, в почки, что вызовет их разрушение). Обильный прием цинка, кальция, фосфатов, витамина D и белковая диета могут несколько ослабить отравление.

В профилактике кадмиевой интоксикации важное значение имеет питание: преобладание в рационе растительных белков, высокое содержание серосодержащих аминокислот, аскорбиновой кислоты, железа, цинка, меди, селена, кальция.

СВИНЕЦ

Токсичные свойства свинца были известны еще со времен древних греков, где он являлся профессиональным токсикантом для шахтеров, а также применялся в качестве добавки для созревания вина.

Во времена расцвета Римской империи были введены в употребление свинцовые трубы для водопроводов и свинецсодержащие сплавы, применяемые при изготовлении кухонной посуды и сосудов для питья. В ходе исследований костных тканей из захоронений того времени было выявлено высокое содержание свинца, что позволило сделать вывод о хроническом поступлении элемента в организм людей. Ряд исследователей предполагает, что упадок Римской империи в значительной степени связан со свинцовым отравлением многих ее граждан.

В наше время интерес к элементу поддерживается в связи с загрязнением атмосферы промышленными выбросами, использованием тетраэтилсвинца как добавки к бензину, распространением отравлений свинцом

в таких производственных процессах, как эмалирование, плавление, изготовление батареек, при использовании детьми свинцовых красок.

Большую часть промышленного свинца получают из минерала галенита (PbS). Кроме того, известны минералы англезит (PbSO_4), церуссит (PbCO_3), пироморфит ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) и миметит ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$).

Среднее содержание свинца в продуктах питания составляет 0,2 мг/кг (Позняковский В.М., 1996). По отдельным продуктам питания имеются следующие данные: фрукты – 0,01-0,6 (в среднем 0,1), овощи – 0,02-1,6 (0,19), крупы – 0,03-3 (0,21), хлебобулочные изделия – 0,03-0,82 (0,16), мясо и рыба – 0,01-0,78 (0,16), молоко – 0,01-0,1 (0,027) мг/кг. Особенно высокое содержание свинца отмечается в сельскохозяйственной продукции, выращенной вблизи промышленных центров или крупных автомагистралей.

Главным источником загрязнения организма свинцом является пища. Однако абсорбция свинца невелика по причине образования нерастворимых фосфатов и карбонатов, откладывающихся в костях. Остальной свинец выводится с фекалиями. Токсичность разных соединений свинца определяется неодинаковой растворимостью их в жидкостях организма, в частности, в желудочном соке. У взрослых носителем свинца на 95% является скелет, у детей - на 70%. В то же время перераспределение свинца происходит медленно и до момента отложения в костях повышенные концентрации элемента могут достичь больших значений в крови и тканях. В крови возможно образование низкомолекулярных белков, связывающих свинец (металлотионины). Отмечено, что у тех, кто обладает этой способностью в большей степени, тяжесть свинцового отравления снижается. Свинец легко преодолевает плацентарный барьер и его повышенные концентрации могут наблюдаться в организме новорожденных.

Исследования на животных показали, что на поглощение свинца через кишечник влияет состав диеты, и что поглощение свинца снижается в присутствии кальция, железа, фосфатов и витамина D.

Период полувыведения свинца из организма составляет 10-20 лет.

Главной мишенью свинцового токсикоза является кроветворная и нервная системы. При хроническом отравлении происходит ингибирование синтетазы гема (фермент в митохондриях, катализирующий внедре-

ние железа в протопорфирин IX), ведущее к снижению концентрации гемоглобина в крови; также увеличивается активность оксигеназы гема, что усиливает его биodeградацию. Некоторые работы указывают на влияние свинца на целостность мембраны в эритроците.

Свинец действует на периферическую и центральную нервную систему. При отравлении наблюдается паралич нервов сгибающих и разгибающих конечностей (свинцовый паралич). Нарушение центральной нервной системы вызывает конвульсии и кому с летальным исходом. В опытах на животных даже умеренные дозы свинца вызывали изменение мозговых функций, таких как возбудимость коры головного мозга. Особо сильное воздействие свинец оказывает на развивающуюся нервную систему детей и новорожденных. Даже при низком уровне поступления свинца в организм у детей может отмечаться гиперактивность, пониженная концентрация внимания, умственные расстройства, сужение поля зрения. При более высоких уровнях воздействия как у детей, так и у взрослых отмечается энцефалопатия

Свинец оказывает воздействие на контроль кровяного давления, на мужскую и женскую репродуктивную функцию.

Острое свинцовое отравление встречается довольно редко и приводит к потере аппетита, рвоте, судорожным болям в желудке. Терапия связана с приемом Са-ЭДТА, оказывающим хелатирующее воздействие и способствующее выводу токсиканта из организма.

В целом хроническое отравление свинцом проявляется в виде совокупностей симптомов. В зависимости от глубины их проявления, выделяют следующие их виды (Вредные вещества..., 1963):

- носительство свинца: отмечается наличием свинца в выделениях организма;
- токсическая анемия. Характеризуется уменьшением количества эритроцитов и снижением гемоглобина на 50%;
- желудочно-кишечный синдром, проявляющийся поэтапно: свинцовые колики, схваткообразные резкие боли в животе, подложечной области, правом подреберье, рвота, запоры, напряженный и редкий пульс, мышечные и головные боли, резкое падение суточного количества мочи, появление в ней белка; хронический спа-

стический колит, сопровождающийся тошнотой, рвотой, запорами, анемией;

- свинцовый полиневрит: поражение верхних конечностей (разгибатели пальцев кисти), а в тяжелых случаях поражаются и нижние конечности. При параличе лучевого нерва получается «висячая кисть», малоберцового нерва – «висячая стопа»;
- свинцовая энцефалопатия: головные боли, головокружения, нарушение сна, расстройства речи, кома. В дальнейшем возможны различного рода психические заболевания;
- свинцовый церебральный атеросклероз. При этом обнаруживаются резкое падение работоспособности, головные боли, головокружение, бессонница, обмороки и другие симптомы, наблюдаемые при атеросклерозе.

В отношении мутагенного воздействия результаты токсикологических исследований противоречивы. В ряде работ имеются данные о наличии хромосомных отклонений в генетическом материале, но другие данные убедительно доказывают отсутствие подобных эффектов. Скорее всего, как и в случае с ртутью и кадмием, свинец как мутагенный агент действует лишь в совокупности с другими негативными факторами, в результате чего достигается синергический эффект.

ЦИНК

Цинк стал известен человеку еще более 4^х тысяч лет назад, когда он применялся в виде сплава с медью – бронзы. Название элемента имеет немецкое происхождение – zink. Основные источники – цинковая обманка (ZnS), смитсонит (ZnCO₃) и сфалерит ((Zn,Fe)S).

Загрязнение окружающей среды цинком происходит в результате добычи и переработки цинксодержащих руд, а также при сжигании минерального топлива, металлургическом и химическом производстве и т.д. Однако в ряде случаев токсичным является не избыток, а недостаток цинка. Это обусловлено тем, что цинк выполняет ряд биологических функций. Так, у человека ион цинка входит в состав свыше 20^{ти} металлоферментов, включая участвующие в метаболизме нуклеиновых кислот.

В фоновых условиях содержание цинка в пищевых продуктах составляет, мг/кг: мясо – 20-40, рыбопродукты – 15-30, яйца – 15-20, фрукты и овощи – 5, картофель, морковь – около 10, орехи, зерновые – 25-30, мука высшего сорта – 5-8, молоко – 2-6 (Позняковский В.М., 1996). Цинк, содержащийся в растительных продуктах, менее доступен для организмов (на 10%), поскольку цинк связывается в фитине, не усваиваемом человеком. Цинк продуктов животного происхождения доступен на 40%.

Основная масса цинка поступает в организм с пищей. Дефицит цинка часто отмечают у алкоголиков (меньше едят, так как большую часть энергии получают от этилового спирта), а также у жителей развивающихся стран, диета которых богата волокнистой и вязкой пищей. Недостаток его устраняется при увеличении в рационе доли мяса и рыбы, богатых цинком. Как и в случае других тяжелых металлов, доля цинка, всасывающегося в кишечнике, невелика и не превышает 5%. На усвоение цинка оказывают влияние конкурирующие элементы (в частности, медь, избыток которой способен вызвать недостаток цинка). Большая часть цинка в теле человека находится в его мускулах, а самая высокая концентрация отмечается в половой железе (простате). В крови его больше всего в эритроцитах. В целом, уровень цинка в организме находится под влиянием гомеостаза.

Токсичным может оказаться как избыток, так и недостаток цинка. Дефицит выражается в нарушении кожных покровов, ухудшении заживления ран, отставании в росте, нарушении половых функций и полового развития у молодых людей, мозговых нарушениях и нарушениях в иммунной системе, а также проблеме родов и разнообразных дефектах у новорожденных. Терапия заключается в поступлении цинка с пищей, однако эффект может проявиться через значительный промежуток времени. Кроме этого, при дополнительном потреблении цинка возможно негативное его влияние на метаболические равновесия других металлов, особенно меди.

Неприятный вкус цинка в воде чувствуется при его концентрации 15 мг/л, а очень заметен он при 40 мг/л. Еще более высокие концентрации вызывают рвоту и диарею. Острое отравление цинком случилось при потреблении кислых фруктовых соков, упакованных в гальванизированные

(покрытые цинком) стальные контейнеры. Известны эпизоды отравления цинком на рабочих местах при вдыхании паров и пыли, которые получили название «литейной лихорадки». Ее симптомы проявлялись в сладковатом вкусе во рту, плохом аппетите, жажде. Затем наступала усталость, почти разбитость, стеснение и давящая боль в груди. После первого периода заблевания, длящегося до 4-5 часов, наступал второй, когда упомянутые явления резко усиливались, на несколько часов повышалась температура, появлялись ломота, боль в ушах, тошнота. Болезненное состояние нередко длилось до 2-3 дней.

Случаи хронического отравления у людей не отмечены, хотя они могли проявляться смазанно, нечетко. Однако известно, что хронический избыток цинка нарушает поступление в организм меди. У животных при избытке цинка также наблюдалось замедление развития костного скелета, если в пище находилось минимальное количество кальция и фосфора.

В целом ион цинка мало опасен для человека, а наиболее тяжелое отравление наблюдается, когда его поступление в организм сопровождается другим токсичным элементом – кадмием.

МЕДЬ

Данный элемент известен человеку с доисторических времен. Ее латинское название произошло от названия острова Кипр – *Cyprum*. В качестве основных руд можно назвать халькопирит (CuFeS_2), халькозин (Cu_2S), куприт (Cu_2O) и малахит ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$).

Медь в организме является необходимым кофактором для нескольких ферментов, катализирующих разнообразные окислительно-восстановительные реакции. При этом неблагоприятным может быть как избыток меди, так и ее недостаток.

Концентрация меди в организме регулируется гомеостазом (в отличие от других металлов из 1-й группы токсичности) и оптимальная концентрация ее варьирует в широких пределах. Поэтому медный токсикоз встречается довольно редко. Поступление меди в организм проходит так же, как и поступление других металлов, встречая аналогичные препятствия при преодолении стенки кишечника. Поступление меди может ингибироваться присутствием избытка цинка.

Дефицит меди приводит к анемии, плохому состоянию костной и соединительной тканей, а также к потере пигментации волос.

Избыток меди, попавшей в желудочно-кишечный тракт, раздражает нервные окончания в желудке и кишечнике и вызывает рвоту. Симптомы отравления напоминают «литейную лихорадку» (цинк), однако в случае отравления медью налицо определенные симптомы со стороны желудочно-кишечного тракта. Даже при отсутствии явных симптомов наблюдаются болезненные ощущения в желудке (живот вздут).

Хронический избыток меди ведет к остановке роста, гемолизу и низкому содержанию гемоглобина, а также к нарушению тканей в печени, почках, мозге. Токсичность меди можно понизить путем приема MoO_4^{2-} , SO_4^{2-} , Zn^{2+} . Как правило, выведение избытка меди из организма происходит достаточно быстро.

НИКЕЛЬ

Никель был открыт в 1751 году А. Кроншtedтом (Стокгольм, Швеция). Название элемента произошло от немецкого *kupfernickel* – что означает «дьявольская медь» или «медь св. Николаса». Основными источниками никеля в производстве являются гарниерит $((\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$ и пенландит $((\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8)$.

Никель - элемент, необходимый для нормального роста животных, однако его роль до конца еще не выяснена. Известно, что как и некоторые другие ионы металлов, никель активирует определенные ферменты. Среднее количество никеля, поступающее с пищей, достаточно для выполнения потребностей организмов, поэтому его дефицит не встречается. Высокие концентрации никеля могут вызвать токсикоз, хотя такие случаи редки. Чаще всего случаи отравления никелем отмечаются в процессе карбонилирования никеля (его промышленная очистка) за счет вдыхания высокотоксичных паров карбонила никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Никель в основном поглощается с пищей и водой (в промышленных условиях возможна ингаляция). Абсорбция в кишечнике минимальна: ежедневно человек поглощает 0,3-0,6 мг, 99% из которых выбрасывается с фекалиями. Никель, попавший в кровь, не образует металлотионинов (в отличие от других ТМ) и механизмы его гомеостатического контроля еще

не выяснены. Однако выведение избытка никеля происходит (с мочой и потом).

Если никель попадает в организм ингаляционным путем в виде $\text{Ni}(\text{CO})_4$, последствия могут быть более тяжелыми. Данное соединение обладает высокой растворимостью в жирах и легко проникает через мембраны, откладываясь в легких, почках, мочевом пузыре, сердечной мышце, диафрагме и яичниках.

О специфическом молекулярном действии никеля известно еще немного. Как и другие тяжелые металлы, он способен реагировать с биологически важными молекулами, включая белки и ДНК. Однако, благодаря низкой доле абсорбции, в кишечнике поглощенный никель не столь токсичен. При попадании никеля в легкие (в промышленных условиях) начальные симптомы отравления довольно мягкие, и включают нарушение дыхания, утомляемость, головную боль, тошноту и рвоту, бессонницу, раздражительность. В дальнейшем эффект развивается и может вести к тахикардии, кашлю, слабости и болям в мышцах, обильному потоотделению, диарее. Физическое состояние напоминает таковое при пневмонии. В наиболее тяжелых случаях наблюдается смерть от дыхательной недостаточности, отека мозга и кровоизлияния. При попадании в организм не через легкие никель накапливается преимущественно в почках (что может вызвать их разрушение), и при высоких уровнях оказывает явное нейротоксическое действие. Способность никеля к образованию комплексов делает возможной хелатотерапию.

Соединения никеля (в основном соли) вызывают поражения кожи человека с развитием повышенной чувствительности к ним. У рабочих, связанных с никелированием, наблюдается «никелевая» экзема.

Соединения никеля могут быть канцерогенными. Эпидемиологические данные показывают повышение риска раковых заболеваний дыхательных путей у рабочих никелевой промышленности. Однако при введении никеля с едой и питьем канцерогенез отсутствует.

Никель и его соединения - сильные аллергены. Аллергия (никелевые дерматиты) может быть вызвана “внутренним” металлом ортопедических протезов, сердечных электродов и т.п., равно как и кожным контактом с никелевой бижутерией, ингаляцией или иными контактами с солями ни-

келя. По данным Института Финзена в Дании за период 1936-1955 гг., только 4% заболеваний возникают за счет производственных операций с никелевыми гравировальными досками, 9,5% - за счет иных рабочих процедур, а 86,5% - по причине контакта с бытовыми предметами.

ХРОМ

Хром впервые был открыт и выделен в 1780 году Н.-Л. Вокленом (Париж, Франция). Его название произошло от греческого *chroma* – цвет. Основным промышленным источником хрома является хромит (FeCr_2O_4). Главное промышленное применение хрома – производство сплавов с его участием, отделка металлов, коррозионный контроль, использование в качестве протравы для текстиля, добавок для красителей, дубителей кожи и многое другое. В природе хром встречается в виде соединений с различными степенями окисления от +2 до +6, но только Cr (III) и Cr (VI) имеют биологическое значение. В литературе есть указания на необходимость хрома в метаболизме высших животных, хотя и в небольших количествах, что исключает вероятность его нехватки.

Необходимый уровень хрома для человека трудно оценить химическими или биохимическими методами. Причина необходимости хрома также неясна. Имеются предположения о том, что хром является компонентом фактора глюкозной толерантности.

Практически все поступление хрома, за исключением профессионального, идет от приема внутрь. При этом трехвалентный хром практически не абсорбируется и выделяется с фекалиями, а шестивалентный (поскольку находится в анионной форме в виде хроматов и бихроматов) более растворим и легче проникает через стенку кишечника. В связи с этим токсичность шестивалентного хрома выше. После приема наибольшая концентрация хрома отмечается в селезенке и почках.

Поскольку неорганические соединения хрома минимально проходят через кишечный барьер и с трудом проникают в клетки, Cr (III) фактически нетоксичен и немутагенен, а Cr (VI) способен проникать в клетку, быстро восстанавливается до трехвалентной формы и уже в этом состоянии реагирует с ДНК, белками и иными клеточными компонентами. Од-

нако и его токсичность невелика. Известны редкие случаи изъязвления кожи при попадании на нее хроматов и бихроматов.

При ингаляционном отравлении соединениями хрома в малых концентрациях происходит легкое раздражение слизистой носа, насморк, небольшие носовые кровотечения. В дальнейшем происходит омертвление и изъязвление отдельных участков слизистой оболочки носа. Аналогичные процессы проходят со слизистыми оболочками рта, гортани. Эти явления наблюдаются уже при его концентрации в воздухе 0,00015-0,0033 мг/л. Описаны случаи с появлением язвы желудка, двенадцатиперстной кишки, бронхиальной астмы. При хроническом отравлении описывались головные боли, исхудание, общая склонность к воспалительным и язвенным заболеваниям желудочно-кишечного тракта, токсическая желтуха (Вредные вещества ..., 1963).

Широко исследовалась канцерогенность хрома. Хотя известно немало случаев заболевания раком легких под действием хрома, однако эксперименты с животными не дали однозначных результатов, поэтому вопрос о его мутагенности и канцерогенности открыт. Главное доказательство канцерогенности хрома – данные о заболеваемости раком легких у рабочих, подвергающихся действию хромсодержащей пыли в атмосфере цеха. Хотя канцерогенность хрома для человека хорошо документирована, все попытки вызвать бронхиальную карциному действием на животных хроматом в виде пыли не привели ни к каким результатам. Инъекции же соединений хрома приводили к саркомам в месте введения.

Предполагается, что механизм легочного канцерогенеза связан с восстановлением Cr (VI) до Cr (III) и образованием побочных промежуточных продуктов, способствующих образованию опухолей.

КОБАЛЬТ

Кобальт был открыт в 1735 году Г. Брандтом (Стокгольм, Швеция). Название элемента произошло от немецкого *kobald* – гном. Основными промышленными источниками являются смальтит (CoAs_2), кобальтин (CoAsS) и линнеит (Co_3S_4).

Кобальт необходим для различных форм жизни. Например, он известен как необходимый компонент витамина B_{12} . Кобальт химически подо-

бен цинку, поэтому процессы абсорбции и экскреции, характерные для цинка, свойственны и кобальту. Суточная потребность человека в витамине В₁₂ составляет всего 3 мкг, а недостаток его имеет следствием анемию и остановку роста. Не будучи связанным в составе витамина, кобальт находится в организме в виде двухвалентного катиона, образующего комплексные соединения.

Кобальт является относительно малотоксичным элементом. Однако в высоких дозах он уменьшает способность щитовидной железы аккумулировать йод, становясь причиной зубной болезни (часто встречается у больных анемией при приеме ими в терапевтических целях солей кобальта). Нетоксические дозы кобальта стимулируют образование красных кровяных клеток и гемоглобина, в то время как токсические – угнетают. В промышленных условиях у рабочих, контактирующих с кобальтом, отмечались отсутствие аппетита, реже – тошнота и рвота. Имеются случаи анемии, снижения кровяного давления, хронические бронхиты.

Кобальт показал кардиотоксичность для некоторых страстных любителей пива, потребляющих более 3 л в день (в некоторых странах в пиво добавляют соли двухвалентного кобальта в количестве 10⁻⁴% для стабилизации пены). Этиловый спирт повышает чувствительность организма к кобальтовой интоксикации, хотя число пострадавших значительно меньше, чем в случае приема Со-препаратов больными анемией.

МЫШЬЯК

Элемент впервые был открыт средневековыми алхимиками (около 1250 г.), предположительно Альбертом Великим. Его название произошло от греческого *arsenikon* – желтый пигмент. Основными минералами и источниками мышьяка являются минералы реальгар (As₄S₄), арсенопирит (As₂S₂) и аурипигмент (FeAs₂).

Мышьяк, относимый к полуметаллам, уже долгое время является предметом токсикологических исследований. Ранние работы ставились из-за частых случаев его использования в качестве средства для убийства и самоубийства, из-за частого его использования в качестве пестицида в садах и виноградниках, как отравляющего вещества кожно-нарывного действия в химическом вооружении. В настоящее время мышьяк исполь-

зуется также в производстве электронных схем. Значительный контакт человека с мышьяком происходит при изготовлении и очистке металлических сплавов (особенно медных), а также в процессах сжигания угля. Почти 80% соединений мышьяка применяется в качестве пестицидов.

Мышьяк находится в природе в виде разнообразных устойчивых химических соединений в трехвалентной и пятивалентной форме. Микроорганизмы способны преобразовывать неорганический мышьяк в диметиларсенат, который может аккумулироваться в рыбе и, затем, попадать в организм человека. Кроме того, мышьяк может присутствовать в виде загрязнения водных источников питьевого назначения.

Мышьяк попадает в организм в основном с пищей и водой, данные о его попадании в органы дыхания редки. В своих наиболее распространенных формах он легко абсорбируется желудочно-кишечным трактом, но через несколько дней 50% поступившего мышьяка выводится с мочой (хотя в ходе метаболизма соединения мышьяка претерпевают ряд превращений, подвергаясь метилированию). При хроническом поглощении наибольшее количество мышьяка находили в ногтях, коже, в волосах.

Токсическое влияние мышьяка варьирует в зависимости от дозы и продолжительности приема. В случае острого отравления основным признаком является сильное нарушение желудочно-кишечного тракта, сопровождаемое спазмами и диареей, и эффекты эти проявляются почти немедленно – в срок от 30 минут до 2-х часов. В случае хронического отравления наблюдаются нарушения периферической нервной системы: в опытах на животных наблюдался в конце концов паралич конечностей. Иногда встречаются и другие признаки: шелушение и пигментация кожи, сонливость и плохая память, эпизодическое нарушение речи и бредовое состояние, а в некоторых случаях также анемия.

Мышьяк считается канцерогенным для человека. Эпидемиологические исследования показали прямую взаимосвязь между уровнем мышьяка в воздушной среде медеплавильных и заболеваний раком легких. Известен так называемый «рак виноградарей», который связывают с применением в виноградарстве мышьяксодержащих пестицидов. При контакте с мышьяком через кожу и перорально возможен также рак кожи.

2.3. Токсическое воздействие тяжелых металлов на растения

Тяжелые металлы способны поступать в растение как через надземные, так и подземные органы. Однако токсиканты, поступающие с пылью и жидкими осадками, остаются, в основном, в сорбированном виде на поверхности листьев и стеблей, не оказывая заметного влияния на само растение. Атмосферное поступление металлов на поверхность растения имеет значение лишь для сельскохозяйственных культур, поскольку эти металлы могут попасть в производимые продукты питания и корма. Поступление тяжелых металлов в корень происходит через поры клеточной оболочки с участием нескольких механизмов: прохождение по градиенту концентрации, с потоком растворителя, путем липоидной диффузии, с обменной диффузией, активным метаболическим переносом.

Дальнейший транспорт тяжелых металлов в растение через корни может быть активным (или метаболическим) и пассивным (неметаболическим).

В первом случае (метаболический процесс) поглощение и перемещение ионов металлов осуществляется по системе, состоящей из протопластов клеток, связанных плазмодесмами. При пассивном транспорте ионы, достигнув поверхности корневого волоска, попадают в свободное пространство корня и далее с транспирационным током передвигаются по растению.

С активным транспортом по растению передвигается часть металлов, которые выполняют некоторые биологические функции (медь, цинк, кобальт и др.), а также металлы, химически подобные необходимым элементам (кадмий является химическим аналогом цинка). Однако большая часть металлов, особенно те, которые не являются необходимыми для растений (свинец), перемещаются посредством диффузии.

Вступая в контакт с клеточными стенками и рядом минеральных и органических соединений, содержащихся в клетках, металлы осаждаются и теряют биологическую активность. Однако при загрязнении почвы большим количеством металлов некоторая их часть способна миновать защитные системы растения и оказать на него токсическое воздействие.

В целом действие токсичных элементов на растения основано на следующих процессах:

- вмешательство в функционирование ферментных систем: тяжелые металлы за счет своего химического подобия могут замещать некоторые необходимые растениям элементы в составе ферментов, нарушая их работу (так, кадмий способен замещать цинк в составе цинксодержащих ферментов);
- нарушение баланса элементов питания в растении: тяжелые металлы могут реагировать с некоторыми жизненно важными элементами (например, с фосфат-ионами), переводя их в нерастворимое состояние;
- конкуренция между ионами тяжелых металлов и физиологически необходимыми элементами за поступление в растение;
- изменение мембран, приводящее к нарушению ближнего и дальнего транспорта (Wallace, 1979).

В результате этого возможно проявление некоторых визуальных признаков токсичности. Основные признаки угнетения растений под влиянием токсикантов неспецифичны и проявляются в основном в снижении всхожести семян, замедленном росте, ненормальном развитии корневых систем, хлорозе, увядании, гибели растений.

Однако в сельскохозяйственном производстве следует учитывать, что визуальные признаки токсичности начинают проявляться, когда концентрации токсичных элементов значительно превышают санитарно-гигиенические нормативы, установленные для продукции растениеводства. При этом содержание элементов в почве, при котором появляются признаки фитотоксичности, также значительно превышает ПДК. Так, признаки ртутного отравления проявляются при концентрации элемента в почве 25-50 мг/кг (ПДК 2,1 мг/кг), кадмиевого - при 25-100 мг/кг (ОДК 0,5-2,0), свинцового - 250-2000 мг/кг (ОДК 32-130 мг/кг), мышьякового - при 25-50 мг/кг (ОДК 2-10 мг/кг). Поэтому визуальная диагностика загрязненности почвы и растений металлами не имеет смысла. Кроме того, такие концентрации элементов в почве встречаются крайне редко и лишь в зонах, примыкающих к некоторым промышленным предприятиям.

Устойчивость растений по отношению к токсикантам основана на тех же, ранее описанных механизмах, присущих любому организму: уменьшение поступления токсикантов в организм, перевод токсикантов в неактивную форму путем их изоляции (осаждения) или выведение токсикантов. Однако растениям присущи некоторые особенности в проявлении этих свойств, на рассмотрении которых остановимся чуть подробнее.

Ограничение поступления токсикантов в организм

Оно может быть обусловлено механическими, химическими или физико-химическими причинами.

Механическое ограничение поступления металлов в растения, обусловленное наличием плотных покровных тканей – довольно эффективный защитный механизм. Через этот барьер проникает ничтожное количество металлов. В то же время в условиях запыленной атмосферы (придорожные полосы, районы, прилегающие к промышленным предприятиям, населенные пункты) на поверхности надземных органов растений в составе пыли скапливается большое количество металлов. Для растения они не опасны, но если не предпринимать мер по удалению металлов в процессе потребления (например, при использовании на корм скоту), они могут загрязнять сельскохозяйственную продукцию и оказывать влияние на здоровье человека.

По мере роста и развития растений вступают в действие химические и физико-химические барьеры на пути проникновения токсикантов в организм. Так, в ходе жизненного цикла происходит постоянное выделение корнями органических веществ и отпадение отмерших частичек. Эти вещества обладают способностью связывать многие токсичные металлы в комплексы с различной степенью растворимости. В этом виде вероятность их проникновения в растение невелика. Этот процесс можно назвать защитной способностью растений на *внеорганизменном уровне*.

Можно упомянуть и тот факт, что корневые выделения способствуют более высокой биологической активности. При этом происходит более активное разрушение органических токсикантов и связывание тяжелых металлов в биомассе микроорганизмов.

Перевод токсикантов в неактивную форму

Если часть токсичных веществ, преодолев способности растения по ограничению поступления ТМ в растения, все-таки проникает в организм, вступают в действие следующие механизмы.

Тяжелые металлы, поступающие в свободное пространство корней растений, связываются в первую очередь с материалом клеточных оболочек с соблюдением закономерности: чем больше сорбционных центров внутри корня, тем больше они накапливают металлов. После проникновения в растительную клетку металлы (как и в случае животных организмов) связываются специфическими белками, хелатируются органическими кислотами, полифенолами или изолируются в вакуолях. Таким образом, содержание металлов, поднимающихся в надземные части растений, с каждым сантиметром уменьшается. При этом может отмечаться дифференциация органов растения по содержанию металлов: снижение их концентраций в ряду «корень - стебель - листья - генеративные органы (семена), запасающие ткани (клубни)».

Эффективность работы защитных систем растения можно оценить по ряду соотношений – коэффициентов аккумуляции в системе «почва/растение», «корень/стебель», «корень/надземная часть растения», «солома/зерно» и т.п. Высокое значение соотношения говорит о большем накоплении металлов, например, в корне по сравнению со стеблем, а, следовательно, о связывании металлов и предохранении стебля, листьев и зерна от высоких концентраций загрязнителей. Вместе с тем, соотношение концентраций элементов в различных органах растений не является величиной постоянной и варьирует в весьма широких пределах, что зависит от внутренних (видовые и сортовые особенности культуры, обусловленные генотипом) и внешних (условия освещенности, увлажнения, минерального питания, почвенное плодородие и др.) факторов.

В то же время, дифференциация элементов по органам растения наблюдается не всегда. Исключением являются растения-накопители, у которых внутренняя детоксикация происходит в основном в надземной части растений.

Установлено, что механизмы внутренней детоксикации не всегда эффективны в отношении некоторых элементов. Это относится, прежде

всего, к элементам, участвующим в метаболизме растений (микроэлементы), а также их химическим аналогам. Важно при этом учитывать, что при небольших (нефитотоксичных, но уже превышающих санитарно-гигиенические нормативы для растительной продукции) концентрациях таких элементов в почве и растениях, механизмы их детоксикации еще не работают.

Выведение токсикантов

Растения обладают способностью выведения тяжелых металлов с выделением метаболитов: с корневыми выделениями, в процессе транспирации и дыхания. Вместе с влагой они могут транспортировать наружу значительные количества металлов, составляющие до нескольких процентов от их общего содержания.

Таким образом, растения активно противодействуют проникновению различного рода токсикантов внутрь своего организма, начиная с поверхности тканей. Однако их способности по детоксикации небезграничны, в связи с чем большое значение имеет ограничение контакта растений с загрязнителями, что определяется такими показателями, как их распространенность, токсичность и миграционная способность металлов.

Из более чем 40 элементов, относящихся к тяжелым металлам, наиболее распространенными являются свинец, кадмий, ртуть, медь, цинк, никель, хром, олово, молибден, кобальт. Повышенные концентрации этих элементов в совокупности или по отдельности встречаются во всех техногенных геохимических аномалиях. В ходе работ по оценке загрязнения окружающей среды и ее отдельных компонентов металлами определение содержания этих элементов проводится практически всегда. Остальные тяжелые металлы в опасных для организмов концентрациях встречаются крайне редко.

Данные ряда исследований, полученные при изучении влияния металлов на водные экосистемы и приведенные Э. Эйхенбергером (1993), позволяют дать ряд токсичности металлов по отношению к растениям:



Следует, однако, учесть, что различные виды растений существенно отличаются по устойчивости к воздействию тяжелых металлов. Более того, результаты, полученные L.E. Sommers (1980), показывают, что даже различные сорта одной культуры дают широкий спектр уровней накопления металлов: в полевых опытах с несколькими сортами кукурузы, выращенными на почве, обработанной осадком сточных вод, содержание кадмия в листьях варьировало от 2,47 до 62,93 мг/кг, а в зерне – от 0,08 до 3,87 мг/кг.

Отмечено, что устойчивость растений к металлам тесно связана с потребностью в них как в микроэлементах. Так, высокое потребление каким либо видом растений цинка ведет к большей устойчивости именно этих растений на территории с высоким уровнем загрязнения данным элементом (Cox R.M., Hutchinson T.C., 1981). В то же время эти растения в условиях отсутствия загрязнения имеют меньшую конкурентоспособность, что выражается в замедленном прорастании, развитии, карликовости отдельных особей и т.п.

Большое значение для устойчивости имеет насыщенность почв другими (в первую очередь, биогенными) элементами: магнием, кальцием, калием, натрием. Особенно отчетливо эта зависимость проявляется на почвах, загрязненных избыточными концентрациями тяжелых металлов, что связано с оптимизацией баланса макро- и микроэлементов в растении, а также определенным влиянием антагонизма ионов по отношению к избытку отдельных элементов (Simon E., Lefebvre C., 1977).

Подвижность металлов в почве также в значительной степени влияет на степень опасности элемента: чем более он подвижен, тем легче он поступает в почвенный раствор и проникает в растения. Высокой подвижностью в почве обладают кадмий, ртуть, мышьяк. Малоподвижны и, следовательно, менее опасны свинец, медь, никель и другие металлы.

В целом можно констатировать, что токсичное воздействие металлов на растения будет определяться как суммой свойств ТМ (токсичность, подвижность, распространенность и др.), так и видовыми и индивидуальными особенностями растений, в связи с чем следует более подробно рассмотреть значение отдельных элементов для растительного организма.

РТУТЬ

Ртуть не является физиологически необходимым элементом и растения не могут страдать от ее недостатка. Высшие растения обычно не накапливают ртуть в своей биомассе, однако в районах сильного загрязнения ее содержание в растениях может превышать имеющиеся санитарно-гигиенические нормативы. Культуры заметно отличаются по способности накапливать ртуть. Значительные количества ртути могут поглощать бобовые, салат, редис, картофель, томаты, морковь (John M.K., 1972; van Loon J.C., 1974). Поступая в растения, ртуть преимущественно накапливается в корнях, где ее концентрация достигает 95% всего количества элемента (Beavford W. et al., 1977). Однако защитный механизм, ограничивающий поступление ртути в надземную часть растения, работает при невысоких концентрациях ртути (для ячменя – 20 мг/кг). При более высоких концентрациях в почве, особенно дерново-подзолистой, концентрация элемента в растении резко увеличивается.

Токсичность ртути в основном связана с воздействием на ряд ферментов: элемент подавляет активность ферментов фосфатазы, каталазы, оксидазы, рибонуклеазы. Результатом является ограничение роста, общее угнетение растения.

СВИНЕЦ

Свинец в растениях не выполняет никаких биологически важных функций и является абсолютным токсикантом. Элемент обладает слабой подвижностью в растении, поскольку прочно сорбируется клеточными стенками, образует малоподвижные органо-минеральные комплексы и труднорастворимые минеральные соли. В связи с этим максимальная концентрация свинца в растении наблюдается в корнях, минимальная – в генеративных и запасающих органах. В случае близости автотрасс и промышленных предприятий свинец за счет пылевых выпадений накапливается на поверхности листьев, однако довольно легко смывается.

Признаки токсичности свинца для растений обнаруживаются при его содержании в почве более 500 мг/кг на дерново-подзолистых неокulturенных почвах. На более плодородных почвах с реакцией среды, близкой к нейтральной, токсикоз проявляется только при в 3-4 раза большей

концентрации. В опытах на песчаном субстрате токсичной концентрацией является 20 мг/кг.

Токсичность свинца проявляется в задержке прорастания семян и роста, хлорозе, увядании и гибели растений. Элемент вызывает торможение роста корней за счет снижения запаса делящихся клеток в меристеме (Нестерова, 1989), подавляет активность ряда ферментов: фосфатазы, каталазы, оксидазы, рибонуклеазы. Свинец является антагонистом ионов калия, железа, меди, цинка и кальция, может вступать в реакции с фосфат- и сульфат-ионами, образуя труднорастворимые соли в корнях и, следовательно, вызывает дефицит вышеназванных элементов (Черных, 1991).

КАДМИЙ

Кадмий не является необходимым элементом и растения не страдают от его отсутствия, хотя иногда он может выполнять роль стимулятора. В одном из опытов было обнаружено возрастание в растении содержания витамина С при условии, что содержание элемента в почве не превышало 10 мг/кг (Черных Н.А., Черных И.Н., 1995). Небольшие дозы кадмия могут приводить даже к некоторому повышению урожайности сельскохозяйственных культур. В одной из работ указывается на повышение урожайности свеклы и моркови при начальной дозе кадмия 0,5 мг/кг почвы (Зубкова В.М. и др., 1994). Авторы связывают этот факт со стимуляцией данным элементом процессов биосинтеза.

При повышенном содержании кадмия в почве наблюдается та же закономерность распределения элемента по органам, что и в отношении других металлов: преимущественное накопление отмечается в корнях, наименьшее – в генеративных и запасающих органах. Однако необходимо учитывать, что кадмий более токсичен для человека, чем для растений, а его фитотоксичность проявляется при концентрации в почве, редко встречающейся даже в промышленных ландшафтах (более 50 мг/кг в дерново-подзолистой почве), что значительно повышает опасность передачи элемента по пищевым цепям в силу недооценки важности присутствия даже невысоких количеств кадмия в растительной продукции (ведь вредное для человека содержание кадмия в продукции неопасно для растения и отмечается оно еще до того, как начинают работать защитные системы расте-

ния). Ситуация усугубляется тем, что кадмий, будучи химическим аналогом необходимого растениям цинка, может поглощаться метаболическим путем. При этом резкой дифференциации кадмия по органам растения может не происходить.

Рядом автором приводятся результаты исследований по выявлению критического уровня содержания тяжелых металлов в растениях на искусственных субстратах. Наименьшей устойчивостью к повышенному содержанию кадмия в субстрате обладают листовые культуры. Снижение урожайности на 25% отмечалось у шпината при 4 мг/кг кадмия в почве, у кресс-салата – при 8 мг/кг. При этом коэффициент накопления элемента (отношение содержания в растительной массе к содержанию в субстрате) составлял 10-19. Напротив, для такого же снижения урожайности томатов, огурцов, капусты, свеклы потребовалось содержание металла в субстрате 160 мг/кг. Однако при этом они накапливают значительное его количество, коэффициент накопления близок к единице. Рис, пшеница, бобы снижают урожай от значительно меньших доз кадмия – 17-50 мг/кг субстрата, однако накопление элемента в них гораздо менее выражено (Бингам Ф.Т. и др., 1993).

Токсическое воздействие кадмия на растения связано с тем, что он подавляет активность ферментов фосфатазы, каталазы, оксидазы, дегидрогеназы, рибонуклеазы, связанных с дыханием и другими физиологическими процессами; подавляет активность протеиназ и пептидаз, участвующих в белковом обмене. Кадмий взаимодействует с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость и вызывая разрывы. При высоком содержании элемента в почве происходит торможение роста корней за счет снижения величины и скорости растяжения клеток (Нестерова А.Н., 1989). Замещение цинка на кадмий в ферментах вызывает цинковую недостаточность.

Поскольку кадмий является антагонистом ионов кальция, магния, железа, цинка, а также образует труднорастворимые фосфаты в корнях, он может вызывать дефицит вышеназванных элементов с соответствующими визуальными признаками (Черных Н.А., 1988; Черных Н.А., 1991).

ЦИНК

Цинк является необходимым растениям элементом. Он входит в состав около 70 цинксодержащих ферментов, включая карбоангидразу, дегидрогеназы, щелочную фосфатазу; участвует в метаболизме нуклеиновых кислот и клеточном делении. Недостаток цинка нарушает процессы, связанные с вышеназванными ферментами.

Визуально признаки цинкового голодания проявляются в следующем. На молодых побегах часто образуются розетки мелких узких листьев и укороченных междоузлий (чаще всего у плодовых культур). У кукурузы недостаток цинка известен как болезнь «белые ростки». Сразу после всходов молодые распускающиеся листья приобретают белую окраску. У фасоли и сои между жилками отмечается хлороз, переходящий в некроз. От неравномерного роста листья становятся волнистыми. Рост растений сильно ослаблен.

При высоких концентрациях цинка в почве его накопление в растениях строго дифференцировано: в корнях аккумулируется около 90% элемента. Токсический эффект на дерново-подзолистой почве начинает проявляться при концентрации элемента 125-250 мг/кг почвы. Эти результаты получены в опытах с ячменем и салатом (Химия тяжелых металлов..., 1985). В.В. Ковальский (1976) считает, что максимальная концентрация в почве, при которой цинк не нарушает физиологических процессов в растении, составляет 30-70 мг/кг. По другим данным содержание цинка в дерново-подзолистой опесчаненной почве не оказывает отрицательного воздействия на растения при концентрации 150-190 мг/кг в почве. Превышение этого уровня действует угнетающе (Зимаков И.Е., 1978). В более буферных и нейтральных почвах толерантная концентрация цинка достигает 1000-2000 мг/кг почвы. Некоторыми зарубежными авторами предлагаются максимальные толерантные концентрации цинка в растении: 250-300 мг/кг (Baker D.F., Chesnin L., 1975), 200-400 мг/кг (Allaway W., 1968).

При избытке цинка в растениях нарушается ряд биохимических процессов. Поскольку цинк является антагонистом кальция, а также способен образовывать с фосфором малорастворимые соли, растение может испытывать дефицит этих элементов с характерными признаками кальциевого и фосфорного голодания (Черных, 1991).

МЕДЬ

Медь является необходимым и незаменимым элементом для жизни растений. Она является активатором отдельных ферментов и ферментных систем, связанных с окислительно-восстановительными реакциями хлоропластов (пластоцианин – функционирует как переносчик электронов при фотосинтезе), содержится во многих медьсодержащих белках (аскорбат- и полифенолоксидазе, участвующих в метаболизме фенольных соединений) (Эйхенбергер Э., 1993). Установлено, что медь активирует реакцию восстановления нитритов, фиксацию молекулярного азота. Недостаток меди не оказывает влияния на синтез растворимых соединений азота (аминокислоты, амиды), но тормозит синтез белковых соединений.

По Я.В. Пейве (1963), в среднем содержание меди в растениях составляет: в зерне пшеницы, ячменя, кукурузы – 3,0-6,0 мг/кг; в соломе злаков – 2,0-6,0 мг/кг; в сене бобовых – 5,0-6,0 мг/кг; в корнях сахарной свеклы – 5,0-7,0 мг/кг; в листьях сахарной свеклы – 4,0-7,0 мг/кг. При недостатке меди больше страдают молодые органы, поскольку медь не мобилизуется из более старых органов. Недостаток меди вызывает хлороз листьев, потерю ими тургора, увядание, задержку стеблевания и слабое образование семян. Как правило, медное голодание чаще всего проявляется у зерновых (пшеница, овес, ячмень) и плодовых (груша, яблоня, слива, цитрусовые) культур (Магницкий К.П., 1960).

При сильном загрязнении почв медью проявляется характерное для большинства тяжелых металлов распределение элемента по органам: большая его часть аккумулируется в корнях. При небольшом загрязнении дифференциация не столь заметна, что связано с биологической важностью меди для растений и способностью регулировать ее поглощение.

Токсичность меди связана с подавлением активности ферментов фосфатазы, каталазы, оксидазы, рибонуклеазы. Элемент взаимодействует с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость и вызывая разрывы. Типичными признаками фитотоксичности меди являются хлороз (хотя хлороз может быть связан с недостатком железа т.к. медь – антагонист железа), задержка роста побегов, ненормальное развитие корневой системы, увядание растения.

Избыток меди замедляет рост корня, развитие корневого чехлика становится ненормальным, его удлинение замедляется. В результате растение теряет способность усваивать элементы питания и воду (Бингам Ф.Т. и др., 1993).

Медь является антагонистом ряда необходимых элементов (цинк, железо, кальций) и может вызвать их недостаточность. Симптомы медной токсичности обычно проявляются, когда содержание элемента в растениях превышает 20-30 мг/кг сухой массы.

НИКЕЛЬ

Концентрация никеля в растениях обычно находится в пределах 0,05-5,0 мг/кг. Он относится к элементам, необходимым для растений, являясь компонентом фермента уреазы. Имеются данные о значении элемента для бобовых в целях получения элементарного азота из производных мочевины (как продукта фиксации свободного азота из воздуха). Однако имеющегося в почве содержания никеля вполне достаточно для обеспечения потребностей растений и никелевое голодание практически не встречается. При высоком содержании никеля в почве он аккумулируется преимущественно в корнях, в надземные органы поступая частично.

Главным механизмом токсичности никеля является вызванное его избытком ограничение перераспределения железа от корней к верхушкам растения, вызывающее хлороз. Симптомы никелевой токсичности напоминают симптомы железной и цинковой недостаточности: на листьях злаковых растений могут появляться белые или светло-зеленые полосы, а у двудольных растений – крапинки (Бингама Ф.Т. и др., 1993).

Верхним критическим уровнем для концентрации никеля в почвенных растворах является 0,3-0,5 мг/л. В листьях общие концентрации элемента, при которых обнаруживается отравление, колеблются от 0,25 до 3000 мг/кг. Этот разброс вызван различной толерантностью растений к никелю. Отмечено, что растения, которые произрастают вблизи медно-никелевого производства, более толерантны к никелю, чем те же растения, произрастающие на некотором удалении от него. Это свидетельствует о существовании эволюционного механизма выработки толерантности к данному элементу.

МАРГАНЕЦ

Марганец является необходимым для растений элементом и благодаря своей переменной валентности принимает участие в окислительно-восстановительных процессах: фотосинтезе, дыхании, усвоении молекулярного и нитратного азота, в образовании хлорофилла. Марганец является необходимым компонентом и активатором ряда ферментов. Установлено, что он способствует образованию витамина С и других витаминов, увеличению белковости зерна пшеницы и кукурузы, накоплению сахаров в сахарной свекле.

По данным А.П.Виноградова (1957) в почвах среднее содержание марганца составляет: дерново-подзолистых – 600-900 мг/кг; лесостепных – 600-2000 мг/кг; черноземе – 800-900 мг/кг; каштановых – 1000-2800 мг/кг; красноземах – 500-800 мг/кг.

При недостатке марганца в почве растения заболевают «серой пятнистостью». Этот элемент слабо перемещается между органами растения, что связано с его высокой ксилемной и невысокой флоэмной мобильностью, поэтому при голодании страдают преимущественно молодые органы (Магницкий К.П., 1960). Признаки марганцевого голодания чаще всего появляются на овсе, свекле, картофеле, фасоли, горохе, капусте и других крестоцветных, а также на плодовых культурах.

При загрязнении почвы марганцем проявляется характерное для большинства тяжелых металлов распределение элемента между органами растения: максимальное накопление отмечается в корнях, далее в стеблях, старых листьях. Наименьшая его концентрация сохраняется в генеративных и запасующих органах.

При поступлении в растения марганец преимущественно аккумулируется по краям старых листьев. При этом концентрация элемента может достигать очень высоких значений – более 4000 мг/кг, вызывая отравление. Механизм токсичного воздействия марганца связан с подавлением метаболизма железа и кальция, вызывающим соответствующие визуальные признаки недостатка этих элементов. При содержании элемента в питательном растворе более 0,5 мг/л подавляется абсорбция и перераспределение цинка. Избыток марганца в растении повышает активность оксидаз индолуксусной кислоты, что может вызвать дефицит индолуксусной кис-

лоты. Некоторые растения обладают способностью купировать марганец и удерживать от участия в важнейших физиологических реакциях. Этим путем токсикоз может смягчаться, хотя содержание металла в листьях может быть очень высоким.

Токсичная концентрация марганца в листьях может варьировать в широких пределах: от 173 мг/кг для соевых бобов до 1000 мг/кг для риса.

МОЛИБДЕН

Молибден потребляется растениями в незначительных количествах, однако функции, которые он выполняет, весьма важны. Доказано, что он играет большую роль в фиксации азота клубеньковыми бактериями и микроорганизмами, поскольку повышает активность ферментов, катализирующих восстановление и ассимиляцию нитратов у растений: нитрат-редуктазы, нитритредуктазы, гидроксилламинредуктазы. Элемент важен для синтеза белков, ускоряет цветение. Молибден является антагонистом алюминия и, таким образом, оказывает защитное действие против негативного воздействия алюминия на кислых почвах. Доказано положительное влияние молибдена на синтез хлорофилла (Чернавина И.А., 1970).

Среднее содержание молибдена в растениях составляет (мг/кг сухого вещества): пшеница (зерно) – 0,16; овес (зерно) – 0,19; ячмень (зерно) – 0,94; картофель (клубни) – 0,22; клевер красный (сено) – 0,91; свекла сахарная (корни) – 0,16 (Химия тяжелых металлов ..., 1985). Симптомы молибденовой недостаточности отмечаются, прежде всего, у бобовых, а также у крестоцветных (капуста), пасленовых (томаты), маревых (свекла, шпинат) и злаковых (овес) растений. Недостаток элемента обычно наблюдается, когда его концентрация в растениях опускается ниже 0,1 мг/кг сухого вещества (Каталымов М.В., 1965), однако критический уровень варьирует в зависимости от многих внешних факторов.

Симптомами недостатка являются ослабление зеленой окраски в результате нарушения азотного обмена: у бобовых – всего; листа у других культур появляются хлорозные пятна. Далее хлорозные ткани отмирают, листья искривляются.

Размещение молибдена по органам неравномерно: большая часть элемента сосредоточена в молодых листьях. Он быстро поглощается корневыми системами и передвигается через стебли к листьям.

Повышенное содержание элемента в почвах, обуславливая повышение его концентрации в растениях, может стать причиной молибденового токсикоза у животных и подагры у человека. Заболевание отмечается, когда содержание элемента в растениях достигает 20 мг/кг сухого вещества (Каталымов М.В., 1965).

Некоторые авторы приводят данные о пороговых уровнях содержания молибдена в почвах. Так, например, В.В. Ковальский (1974) по содержанию молибдена классифицирует почвы так:

- недостаточное содержание (нижняя пороговая концентрация) – до 1,5 мг/кг почвы. После этого предела начинается заболевание растений (клевер);
- норма (в пределах нормальной регуляции функций) – 1,5-4 мг/кг;
- избыточное содержание (верхняя пороговая концентрация) – 4 мг/кг, что делает возможным проявление подагры у человека и молибденового токсикоза у животных.

Данных о токсичности молибдена для растений не имеется.

МЫШЬЯК

Мышьяк всегда обнаруживается в растениях и в небольших количествах может быть полезен, хотя необходимость элемента для растений не доказана. В опытах было показано положительное действие мышьяка в дозе 25 мг/кг для бобов, картофеля, гороха и пшеницы; 75 мг/кг – для гороха и пшеницы; 500 мг/кг в форме арсената кальция – для кукурузы, сорго, сои, хлопка (Stewart J., Smith E.S., 1922). Предполагалось, что положительный эффект вызывался частичной стерилизацией почвы. Возможно, что мышьяк, как окислитель, усиливает действие окислительных ферментов в клетках растений, что влечет за собой увеличение ассимиляции глюкозы, образование лимонной, щавелевой и гликолевой кислот (Хализев А.Я., 1934; Школьник М.Я., 1974).

Среднее содержание мышьяка в растениях составляет (мг/кг сырого веса): пшеница, рожь, овес – 0,51; ячмень – 0,43; гречиха – 0,47; горох –

0,56; фасоль – 0,03; капуста, лук, тыква – 0,05; картофель, морковь – 0,07 (Коломийцева М.Г., Габович Р.Д., 1980).

Фитотоксический эффект от загрязнения почв мышьяком начинает проявляться при его содержании 100 мг/кг. При этом данный вид загрязнения более опасен на черноземных почвах, чем на кислых дерново-подзолистых, поскольку арсенаты кальция – основная форма мышьяка на черноземах – более растворимы и более опасны, чем арсенаты железа и алюминия, преобладающие в дерново-подзолистых почвах.

Установлено, что количество элемента в растениях, при котором начинал проявляться фитотоксический эффект, составляет: бобы – 50, картофель – 78, пшеница – 52, горох – 193, редис – 940 мг/кг сухого вещества. Наименьшее количество элемента в растениях, вызывавшее их гибель (мг/кг сухого вещества), значительно выше: бобы – 628; горох – 1190; картофель – 524; редис – 940 (Хализев А.Я., 1934). При этом отмечается, что различные соединения мышьяка отличаются по фитотоксичности для отдельных культур: пятивалентный мышьяк менее ядовит, чем трехвалентный, поскольку имеет меньшую (в 4-10 раз) растворимость (Duel L.E., Swoboda A.R., 1972).

Растения имеют различную устойчивость к соединениям мышьяка. По этому признаку выделяют три группы растений (Потатуева Ю.А., Залегина В.А., 1981):

- очень устойчивые: спаржа, картофель, томаты, морковь, табак, ежевика, виноград, малина;
- среднеустойчивые: земляника, кукуруза, свекла, тыква, кабачок;
- слабоустойчивые и неустойчивые: лук, горох, огурцы, люцерна.

Наибольшей устойчивости к мышьяку обладают бесхлорофилльные растения.

Фитотоксичность мышьяка проявляется в следующих визуальных признаках: подавление роста растений, снижение урожая сельскохозяйственных культур, слабое развитие корневой системы, плазмолиз корней, увядание листьев и отмирание их верхушек, общее снижение транспирации и поступления воды в растения (Хализев А.Я., 1934; Школьник М.Я., 1974).

Комплексное воздействие элементов

Рассмотрев основы токсичного влияния отдельных элементов и особую физиологическую роль каждого из них для растительного организма, необходимо подчеркнуть, что в практике сельскохозяйственного производства на растения чаще всего действует не индивидуальный металл, а целая группа их в виде многокомпонентных комплексов, состав которых зависит от специфики источника загрязнения. Результирующее воздействие комплекса элементов зависит от ряда факторов: качественного состава и соотношения токсичных элементов, вида и состояния растения, влажности, обеспеченности почвы элементами питания, кислотности, степени насыщенности основаниями, гранулометрического состава и других почвенных показателей.

В целом, исследования особенностей комплексного воздействия металлов на растения позволили сформулировать два положения:

- соединение нескольких токсичных металлов в комплекс ведет к усилению их токсичности за счет синергизма и суммации воздействия или к снижению как результату антагонизма между отдельными элементами (Степанок В.В., 2000, 2003);
- общие закономерности поступления металлов в растения соответствуют таковым для отдельных элементов.

Кроме этого, В.В. Степанок (2003) выделил три типа взаимодействия элементов при поступлении в растения:

- элементы одной группы периодической системы оказывают антагонистическое воздействие друг на друга при поступлении в растения, тем большее, чем дальше они расположены в пределах группы. В частности, хорошо известен антагонизм между кальцием, цинком и кадмием; йодом и бромом. Данный факт обусловлен одинаковой валентностью и близостью их химических свойств и химической активности;
- элементы определенной группы периодической системы оказывают синергическое воздействие на поступление в растения элементов соседних групп. Этот эффект отмечен при взаимодействии цинка и меди, цинка и рубидия, свинца и алюминия;

- элементы определенной группы периодической системы с незаполненной внешней электронной оболочкой проявляют синергизм при поступлении в растения по отношению к элементам группы, внешняя оболочка которых достраивает оболочку первых до заполненной. При этом элементы I^{ой} группы периодической системы проявляют синергизм по отношению к элементам VII^{ой} группы (например, медь и бром), элементы II^{ой} группы проявляют синергизм по отношению к элементам VI^{ой} группы (кадмий и сера), а элементы III^{ей} группы усиливают поступление в растения элементов V^{ой} группы.

Таким образом, при совместном действии возможно взаимное усиление или ослабление действия металлов.

В то же время при наличии в субстрате комплекса металлов определяющее воздействие оказывает наиболее токсичный из них, что подтверждено рядом экспериментов с использованием пыли, выбрасываемой предприятиями цветной металлургии. Показано, что из сочетаний элементов, содержащихся в пыли (Cd, Pb и Zn), наиболее токсичной для растений является пыль, содержащая все эти компоненты, наименее токсичной была Pb-Zn – пыль, промежуточное положение имела Pb-Cu-пыль (Cressin J. et al., 1979). При внесении этих же металлов в почву с питательным раствором наибольшее воздействие оказывал Cd как в сочетании с другими элементами, так и отдельно от них (Conghtrey P.J., Martin M.H., 1978).

При рассмотрении комплексного воздействия металлов на растения нельзя упускать из виду влияние анионов, с которыми металлы поступают в почву и на поверхность растений. Так, в отдельных экспериментах отмечена более высокая токсичность для растений комплекса металлов с сульфатами, при воздействии которого происходило наибольшее накопление тяжелых металлов в растении. Более того, в таких случаях гибель растений наблюдалась при значительно меньших дозах по сравнению, например, с действием комплекса нитратов.

Минимальное воздействие на растения оказывал комплекс оксидов металлов (Степанок В.В., 2003).

Глава 3. ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОПУЛЯЦИИ И СООБЩЕСТВА ОРГАНИЗМОВ

3.1. Воздействие тяжелых металлов на популяцию и сообщество организмов

При переходе от рассмотрения результатов воздействия металлов на индивидуальный организм к воздействию на популяцию организмов какого-либо вида токсикологический эффект может проявляться иначе. При этом в отдельном опыте может быть определена летальная доза, или конкретная доза, вызывающая определенный эффект для индивидуального организма, однако для популяции можно получить лишь интервал концентраций (доз).

В многочисленных экспериментах показано, что зависимость «доза-эффект» в отношении популяции носит нелинейный характер (рис. 3), и даже при самых высоких дозах токсиканта имеются особи, устойчивые к ним. В связи с этим в токсикологии редко используется показатель абсолютно летальной дозы LD_{100} (DL_{100}), а более применим показатель LD_{50} (DL_{50}).

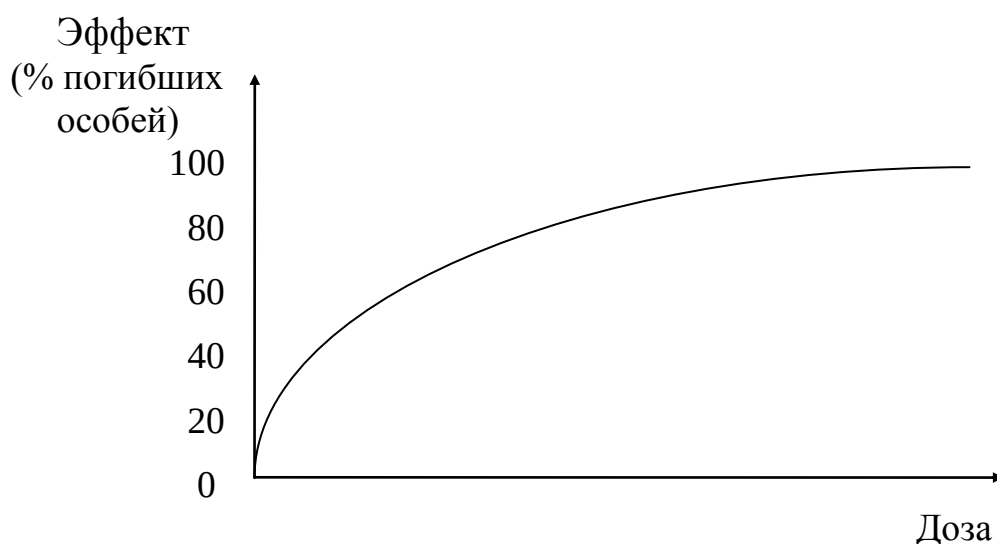


Рис.3. Зависимость «доза – эффект» между количеством токсиканта и процентом погибших особей в популяции

Устойчивость особей в пределах популяции обусловлена целым рядом различий: физиологических, возрастных, поведенческих и др. В качестве примера можно привести возрастные различия в абсорбции тяжелых металлов организмом человека: за счет более активного метаболизма и более длительного прохождения пищи по кишечнику молодые организмы усваивают значительно больше ртути, чем взрослые особи. Еще одним примером является различие в количестве и качестве пищи у различных особей в одной популяции. В материалах предыдущей главы содержатся указания на значение этого фактора для выработки индивидуальной устойчивости организма к токсикантам.

Популяция способна вырабатывать дополнительные механизмы устойчивости против токсикантов. Это особенно ярко выражено у популяций организмов с коротким жизненным циклом, где частота генетических мутаций на единицу времени значительно выше, чем у долгоживущих организмов. При этом вероятность появления мутаций, способствующих повышению устойчивости к определенному токсиканту, увеличивается.

По сравнению с индивидуальным организмом и популяцией, сообщество популяций обладает значительно большей устойчивостью, хотя воздействие токсикантов существенно меняет некоторые характеристики сообщества. Основными показателями, которыми пользуются для индикации воздействия каких-либо факторов на сообщество, являются:

- плотность (изменение численности) некоторых популяций, составляющих сообщество;
- видовое разнообразие;
- видовая структура;
- общая биомасса сообщества;
- пространственное распределение организмов;
- характеристика экологических пирамид (трофических уровней, пищевых цепей и сетей).

При этом важным является как количественная характеристика каждого из них, так и соотношение их долевого участия в обеспечении жизнедеятельности сообщества. Рассмотрим значение указанных показателей.

Плотность популяций

Изменение различных характеристик сообщества при токсикологическом воздействии проще всего проследить на примере микробного сообщества (в связи с тем, что они имеют очень быстрый жизненный цикл).

Как правило, почвенная микрофлора реагирует на массированное поступление токсикантов резким снижением численности и скорости размножения. Однако общая численность микроорганизмов чаще всего очень быстро восстанавливается. Начало восстановления угнетенной популяции наблюдается в среднем через 18 суток после устранения вредного воздействия. При этом токсическое воздействие химических веществ на микрофлору почвы, обратимое в течение 30 суток, может считаться нормальным явлением. Постепенный подъем и восстановление первоначальных микробиологических параметров считается допустимым (критическим), если они происходят за время от 60 до 90 суток.

Однако иногда в сообществе может обнаружиться всплеск численности, при котором плотность заселения субстрата превышает таковую на контрольных участках. Такие результаты были обнаружены и в опытах на водных экосистемах, когда в стоячий пресный пруд вносили бензол и 1,2,4-трихлорбензол (был отмечен подъем плотности фитопланктона). Однако этот результат объясняется не столько стимулирующим действием внесенных веществ, сколько вымиранием популяции дафний. В этом случае размножающиеся виды (к тому же менее чувствительные к действию токсикантов) оказались свободными от давления поедающих их видов-потребителей.

Видовое разнообразие

Влияние токсикантов на видовое разнообразие неоднозначно. Как правило, высокие их дозы вызывают снижение разнообразия, вызванное угнетением и гибелью неустойчивых видов. Так, в одном из исследований было выявлено, что травянистые растения более устойчивы к загрязнению цезием, чем кустарники и деревья, и это привело к полному изменению доминантной структуры растительности. Однако при относительно небольших дозах возможно даже увеличение видового разнообразия. Такой эффект наблюдается, когда угнетенным оказывается доминирующий вид,

угнетающий другие организмы. В таких случаях, даже на фоне небольшого токсикоза, исчезновение доминанта приводит к увеличению видового разнообразия.

Видовая структура

Токсикант способен изменить видовую структуру сообщества. Как сказано ранее, доминирующие организмы могут утратить свое значение. При этом на смену приходят более устойчивые виды, ранее в этом сообществе не встречавшиеся. Параллельно с этим может происходить уменьшение видового разнообразия. Отдельно подчеркиваем, что показатели, характеризующие видовое разнообразие и видовую структуру сообщества, активно используются в целях осуществления экологического мониторинга (индексы Симпсона, Шеннона, Пиелу и др.). Тем не менее, следует указать, что достоверных результатов в натурных исследованиях получено не было (за исключением территорий с очень высоким уровнем техногенной нагрузки). Как правило, при содержании тяжелых металлов в почвах на уровне ПДК и даже значительно выше, адаптация растительности и животного мира к повышенному содержанию металлов в почве маскирует их токсический эффект.

Общая биомасса

Этот показатель довольно явно реагирует на поступление загрязнителей в экосистему, причем при небольшой его интенсивности общая биомасса изменяется слабо. Более того, в некоторых случаях наблюдается прирост биомассы, связанный с тем, что ряд металлов относится к микроэлементам, жизненно необходимым для растительных и животных организмов (медь, цинк и др.) или сходных по химическим характеристикам и способных замещать дефицитный элемент (кадмий, стронций). В то же время, при усилении массы токсиканта в почве общая биомасса сообщества снижается практически линейно.

Пространственное распределение организмов

Антропогенное воздействие вызывает совершенно очевидное изменение пространственной структуры сообщества. Это связано как с пестро-

той распределения токсикантов в пространстве, вызванной особенностями ландшафта, климатических и погодных условий, типом почв и другими факторами, так и с различной устойчивостью организмов к воздействию токсикантов.

Изменение пространственной структуры сообщества очень ярко прослеживается на территории, прилегающей к Норильскому горно-металлургическому комбинату, где явное воздействие на растительный покров прослеживается на расстоянии до 60-70 км. При этом выделяют зоны с очень сильно угнетенным растительным покровом, сильно-, средне- и слабоугнетенным. Одновременно на более деградированных площадях имеются определенные особенности видового состава, связанные с направленностью экологической сукцессии: на загрязненных участках преобладают «мусорные» виды, относящихся в основном к г-стратегам, в то время как на относительно слабозагрязненных и недеградированных участках большее распространение получают к-стратеги.

Характеристика экологических пирамид

Важными параметрами сообщества являются цепи и сети питания, поскольку они связаны с переносом вещества и энергии в биологическом круговороте. Как правило, при действии токсинов в преимущественном положении оказываются организмы низших трофических уровней с короткой продолжительностью жизни. Организмы более высоких трофических уровней являются мишенью для токсикантов, обладающих способностью к биоаккумуляции. Организмы с более длительным жизненным циклом в течение жизни также накапливают токсиканты (причем не только с пищей, но и с воздухом и водой). Поэтому в загрязненных экосистемах преобладают мелкие жизненные формы: бактерии, водоросли, грибы.

В заключение отмечаем, что наряду с рассмотренными выше признаками потенциально нарушенной структуры сообщества, часто рекомендуют принимать во внимание и другие параметры системы, которые позволяют оценить чувствительность сообщества к воздействиям вредных веществ, например, функциональную активность на основе проведения физиологических тестов (ферментной активности, которая может служить

показателем оптимальности функционирования биогеохимических циклов; содержание АТФ; выделение тепла и т.д.).

Алгоритм реакций сообщества на увеличение токсичной нагрузки

Рассмотрим последовательность реакций сообщества на фоне увеличения токсического воздействия тяжелых металлов на микробное сообщество почвы. Отдельно отмечаем, что в качестве объекта исследований используется чаще всего именно микробное сообщество, поскольку оно дает ряд методических преимуществ:

- небольшой размер исследуемой лабораторной экосистемы, поскольку для большинства лабораторных моделей серьезным лимитирующим фактором являются именно их размеры;
- короткий жизненный цикл микроорганизмов, что позволяет провести исследование в короткие сроки;
- доступность и относительно небольшая стоимость анализов и лабораторного оборудования;
- доступность подопытных организмов в течение всего года;
- возможность проведения большого числа параллельных опытов;
- высокая статистическая надежность полученных данных.

Примером такого исследования является изучение реакции микробного сообщества дерново-подзолистой почвы на загрязнение свинцом в виде ацетата свинца (рис. 4). В данном опыте получена следующая последовательность реакций сообщества на загрязнение:

- при концентрациях свинца в почве, равных фоновому их содержанию, имеется широкое пространственное и временное варьирование всех микробиологических показателей, вызванное естественными причинами;
- при увеличении концентрации загрязнителя снижается активность некоторых почвенных ферментов, однако вариабельность этого и других показателей остается значительной;
- снижаются биохимическая активность почв и вариабельность этого показателя; микроорганизмы, являвшиеся доминантами в незагряз-

ненной почве, исчезают, доминирующую роль играют другие виды, в том числе ранее в данном сообществе не встречавшиеся;

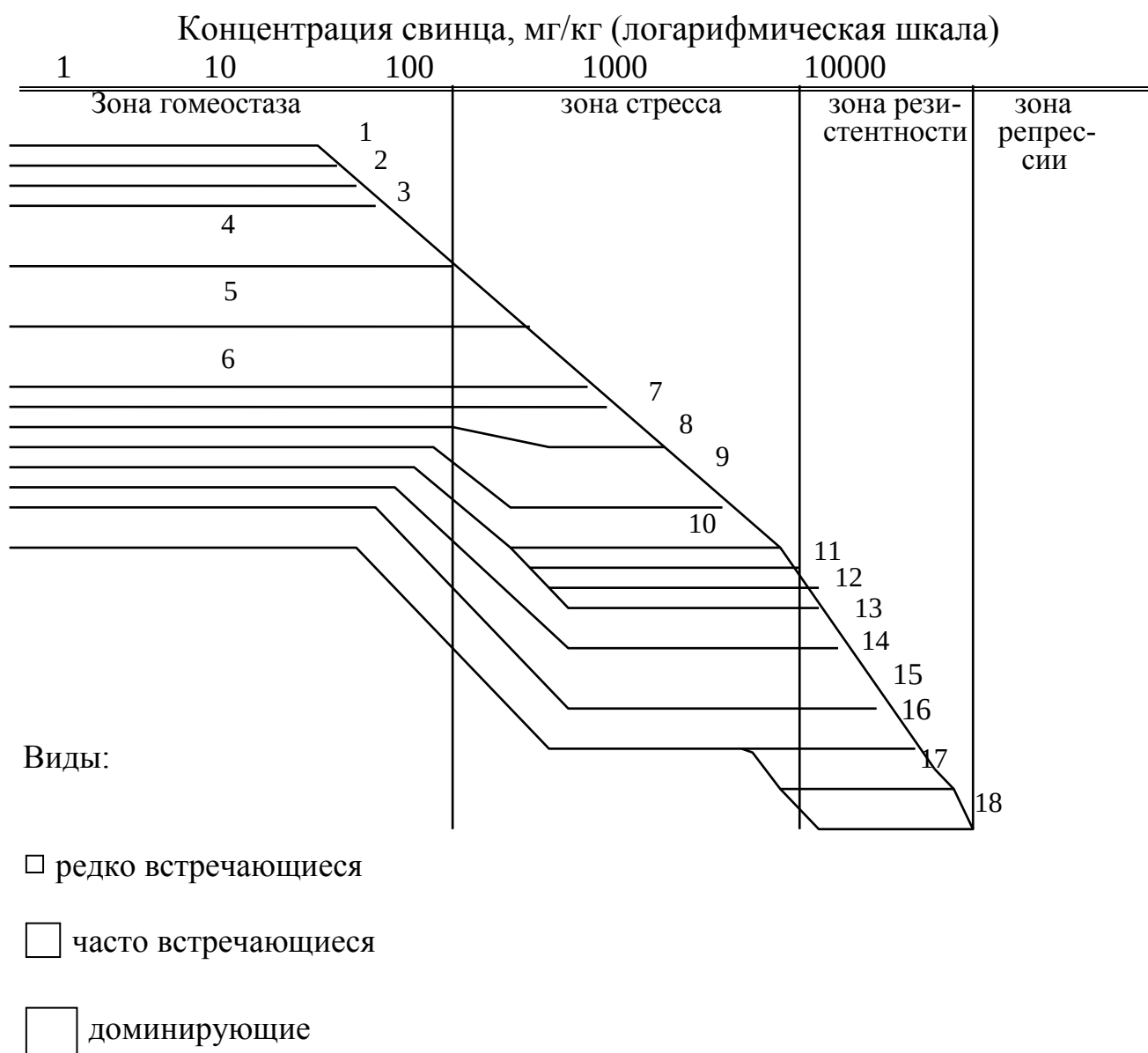


Рис.4. Влияние свинца на организацию амилолитического сообщества дерново-подзолистой почвы (Левин С.В. и др., 1989)

1 - *Streptomyces* sp. 1 cfr. albus; 2 - *Streptomyces* sp. 2 cfr. albus; 3 - *Nocardia* sp.; 4 - *Streptomyces* sp. 1 cfr. griseus; 5 - *Coniothyrium fuckelyi*; 6 - *Chaetomium globosum*; 7 - *Mucor plumbeus*; 8 - *Streptomyces* sp. 2 cfr. griseus; 9 - *Monilia geophila*; 10 - *Arthrobotrus oligospora*; 11 - *Streptomyces* sp. cfr. violaceus; 12 - *Streptomyces* sp. cfr. viride; 13 - *Streptomyces* sp. cfr. flavus; 14 - *Trichurus spirales*; 15 - *Bacillus polimyxa*; 16 - *Stachibotrus alternans*; 17 - *Aspergillus flavus*; 18 - *Penicillium notatum*.

- сокращается богатство и разнообразие почвенных микроорганизмов, наблюдается абсолютное доминирование нескольких видов почвенных микроскопических грибов, среди которых могут быть токсинообразующие;
- развиваются преимущественно резистентные к ТМ формы микромицетов. При больших концентрациях металлов фиксируется полная гибель почвенных микроорганизмов.

При оценке степени воздействия металлов выделяют четыре зоны устойчивости сообщества (Гузев В.С., Левин С.В., 1991):

- первая зона устойчивости (зона гомеостаза) – самый низкий уровень нагрузки, здесь изменяется только общая биомасса и биологическая активность микроорганизмов;
- вторая зона устойчивости (зона стресса) – средний уровень нагрузки, здесь происходит перераспределение микроорганизмов по степени доминирования;
- третья зона устойчивости (зона резистентности) – высокий уровень нагрузки, при этом воздействии происходит резкое снижение видового разнообразия, преобладают устойчивые к загрязнению популяции микроорганизмов;
- четвертая зона устойчивости (зона репрессии) – чрезвычайно высокий уровень нагрузки, происходит полное подавление роста и развития микроорганизмов.

Данная схема справедлива для всех металлов и других видов загрязнителей. Разница может заключаться лишь в количестве токсиканта, необходимом для перехода от одного качественного состояния сообщества (зоны устойчивости) к другому. В частности, ширина зоны гомеостаза может применяться для сравнения элементов по степени токсичности.

Принято, что диапазон концентраций токсикантов, в пределах которого величина определенного показателя биологической активности (например, активности каталазы) уменьшается на 25%, может считаться шириной зоны гомеостаза. По этому показателю тяжелые металлы, содержащиеся в почве, были распределены в ряд с убывающей токсичностью (Левин С.В. и др., 1989):



Можно предположить, что аналогичный ответ на возрастающее загрязнение дадут и сообщества, включающие в себя более сложные организмы, хотя развитые сообщества имеют весьма существенные различия в сравнении с микробным сообществом, что делает их ответ на загрязнение сложнее. В частности, одним из усложняющих факторов является возможность биологического накопления некоторых тяжелых металлов в трофической цепи. Ниже эта возможность будет рассмотрена более подробно.

В экспериментах с водными экосистемами, которые также использовались в качестве объекта временного «металлического стресса», наблюдались три стадии поведения организмов (Эйхенбергер Э., 1993):

- чувствительные к металлам формы всех трофических уровней исчезли;
- организмы, которые смогли адаптироваться к воздействию тяжелых металлов, заняли новые освободившиеся экологические ниши;
- после удаления металлов произошла реконструкция популяции как результат взаимодействия между трофическими уровнями уже при новых условиях.

После удаления внешнего токсического воздействия экосистема может со временем вернуться к прежнему виду, а может сохранить несколько измененный состав – отпечаток «металлического стресса».

3.2. Биологическая аккумуляция тяжелых металлов

Возможность биологического накопления тяжелых металлов в пищевых цепях природных экосистем, в результате чего высшие трофические звенья подвергаются большему токсическому воздействию, чем низшие, доказана и хорошо документирована. Примером является аккумуляция метилированной ртути в цепи «протравленное зерно – грызуны / зерноядные птицы – хищные птицы», приведшая к гибели популяцию пустельги в некоторых районах Швеции, а также заметному уменьшению популяций орлов-сапсанов и ястребов (Эйхлер В., 1993). Человек также может включиться в эту цепь и, в свою очередь, стать концевым звеном. Можно вспомнить аккумуляцию метилртути в пищевой цепи, приведшей

к возникновению «болезни Минамата»: «загрязненная вода – органический детриты – сапротрофы – зоопланктон – мелкая рыба – крупная хищная рыба – человек». При этом количество металлов, переходящее с одного трофического уровня на другой, зависит от множества факторов.

Первым в этом ряду можно назвать содержание токсикантов в съедобных частях жертвы. Так, если большая часть металла содержится в костях, кожном или волосяном покровах, перехода металла на следующий трофический уровень не происходит. Многие организмы в процессе эволюции разработали механизмы борьбы с токсическим воздействием металлов. При этом они переводятся в органы, функции которых не нарушаются при избытке токсикантов. Например, свинец в организме взрослого человека на 95% находится в костях (характерно для большинства металлов, но для разных организмов в различной степени). В съедобных частях рыб накапливаются Hg и As; а в панцирных обнаружены Hg, As и Cd.

Немаловажным является способность тяжелого металла к внедрению в организм через кишечник. В целом эффективность внедрения определяется химической формой нахождения элемента (например, метилированная и неметилированная ртуть абсолютно в разной степени абсорбируются в кишечнике; то же относится к элементам, которые могут находиться в форме катионов и анионов и т.д.); синергизмом или антагонизмом ионов в процессе усвоения; составом пищи организма и рядом других факторов.

Биоаккумуляция в сильной степени зависит и от интенсивности процесса экскреции металлов данным организмом. Так, если экскреция металла из организма происходит с той же скоростью, что и его поступление, биологической аккумуляции токсиканта в пищевой цепи не происходит. Как правило, неорганические соединения ртути, меди, кадмия, цинка и свинца не аккумулируются через цепь питания и не достигают наивысшей концентрации на самом высоком трофическом уровне. Исключением являются только самые первые трофические уровни водных экосистем: по данным на сегодняшний день, планктон концентрирует свинец в 12000 раз, кобальт – в 16000 раз, медь – в 90000 раз. Совершенно другая картина наблюдается в отношении органических соединений ртути, которая имеет значительную склонность к биоаккумуляции и достижению наибольшей концентрации на самых высоких трофических уровнях.

Глава 4. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В НАЗЕМНЫХ И ПОЧВЕННЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

Большая часть тяжелых металлов, которая привносится в окружающую среду из техногенных источников, рано или поздно поступает в почву. При попадании в почву металлы вступают в ряд физических, химических, физико-химических, биохимических и других взаимодействий, в ходе которых они аккумулируются, выщелачиваются, осуществляют межфазные переходы, поступают в растительные и животные организмы. В ходе этих взаимодействий опасность металлов для живых организмов может существенно меняться.

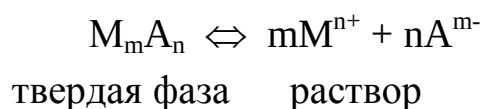
4.1. Механизмы детоксикации тяжелых металлов в почвенной экосистеме

Наибольшую опасность для биоты тяжелые металлы представляют, когда они находятся в почвенном растворе, поэтому комплекс реакций, в результате которых металлы переходят из жидкой фазы в твердую, является частью защитной системы почвы и экосистемы в целом.

В недоступное для организмов состояние тяжелые металлы могут переходить в ходе разного рода процессов, среди которых присутствуют:

- образование труднорастворимых и нерастворимых соединений;
- сорбция ТМ минеральными коллоидами;
- сорбция их органическими коллоидами;
- удаления металлов из почвы путем выщелачивания, а также вынос с поверхностным стоком и ветром в виде паров и пыли.

Процесс «осаждения-растворения» труднорастворимых соединений является одним из основных процессов, контролирующих концентрацию ионов большинства металлов в почвенном растворе. Происходящую при этом реакцию можно выразить следующим образом:



где M – катион тяжелого металла, а A – анион.

Данный процесс является обратимым, поскольку может идти как в ту, так и в другую сторону. При этом при определенном наборе условий между составляющими это уравнение величинами устанавливается динамическое равновесие, которое определяется, прежде всего, концентрацией металлов и анионов, присутствующих в растворе. Константа равновесия (или произведение растворимости) соединения M_mA_n выражается следующим образом:

$$K^T_s (\text{ПР}) = a^m_M \times a^n_A$$

где a^m_M и a^n_A – активности катиона и аниона в растворе.

Фактически произведение растворимости – это концентрация соединения в его насыщенном растворе. Его превышение ведет к увеличению выпадения соединения в осадок, а если оно ниже – происходит растворение осадка. Таким образом, переход металлов в осадок происходит при увеличении концентрации катиона и/или аниона, при котором произведение их активностей превышает величину $K^T_s (\text{ПР})$, которая является константой при определенных стандартных условиях. В почвенном растворе это может происходить при увеличении степени загрязнения почв определенным металлом или при увеличении концентрации анионов (что более предпочтительно). Произведения растворимости соединений наиболее токсичных тяжелых металлов приведены в таблице 9.

Кроме этого, переход ионов тяжелых металлов в твердую фазу и обратно зависит от целого комплекса условий, имеющих в почвенной экосистеме: ионного состава почвенного раствора, температуры, влажности, реакции среды, биохимических процессов, протекающих в почве и др. Любое изменение, произошедшее в экосистеме, отразится на состоянии тяжелых металлов в системе «твердая фаза – почвенный раствор».

Процесс «осаждения-растворения» имеет важное значение для защиты почв от загрязнения, поскольку в почве имеется значительное количество гидроксид-, карбонат-, ортофосфат- и других ионов, которые образуют с тяжелыми металлами труднорастворимые соли. Так, произведения растворимости соединений свинца имеют очень малые значения - 10^{13} - 10^{76} , поэтому насыщенность раствора ионами свинца достигается при довольно низких концентрациях элемента.

Таблица 9

Произведения растворимости некоторых солей тяжелых металлов
(Лурье Ю.Ю., 1965)

Элемент	Формула соединения	ПР	pПР=-lgПР
Pb	PbCO ₃	$1,0 \times 10^{-13}$	13,00
	PbCl ₂	$1,6 \times 10^{-5}$	4,79
	Pb(OH) ₂	$1,1 \times 10^{-20}$	19,96
	PbO ₂	$3,0 \times 10^{-66}$	65,5
	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \times 10^{-43}$	42,10
	PbS	$2,5 \times 10^{-27}$	26,60
	PbSO ₄	$1,6 \times 10^{-8}$	7,80
Cd	CdCO ₃	$5,2 \times 10^{-12}$	11,30
	Cd(OH) ₂ свежесосажд.	$2,2 \times 10^{-14}$	13,66
	Cd(OH) ₂ после старения.	$5,9 \times 10^{-15}$	14,23
	CdS	$7,9 \times 10^{-27}$	26,10
Hg	Hg ₂ CO ₃	$8,9 \times 10^{-17}$	16,05
	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \times 10^{-18}$	17,88
	HgO	$3,0 \times 10^{-26}$	25,52
	Hg ₂ O	$1,6 \times 10^{-23}$	22,8
	HgS	$1,6 \times 10^{-52}$	51,8
Cu	CuCO ₃	$2,5 \times 10^{-10}$	9,60
	CuCl	$1,2 \times 10^{-6}$	5,92
	Cu(OH) ₂	$5,0 \times 10^{-20}$	19,30
	CuS	$6,3 \times 10^{-36}$	35,20
Zn	ZnCO ₃	$1,45 \times 10^{-11}$	10,84
	Zn(OH) ₂	$7,1 \times 10^{-18}$	17,15
	Zn ₃ (PO ₄) ₂	$9,1 \times 10^{-33}$	32,04
	ZnS	$1,6 \times 10^{-24}$	23,8
Ni	NiCO ₃	$6,6 \times 10^{-16}$	8,18
	Ni(OH) ₂ свежесосажд.	$2,0 \times 10^{-16}$	14,70
	Ni(OH) ₂ после старения.	$6,3 \times 10^{-16}$	17,20
	NiS	$3,2 \times 10^{-19}$	18,50
As	AlAsO ₄	$1,6 \times 10^{-16}$	15,80
	FeAsO ₄	$5,8 \times 10^{-21}$	20,24
	Mg(AsO ₄) ₂	$2,1 \times 10^{-20}$	19,68
	Mn ₃ (AsO ₄) ₂	$1,9 \times 10^{-29}$	28,72

В основном уровень концентрации свинца в некарбонатных почвах контролируется растворимостью $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. В карбонатных почвах преобладает PbCO_3 . Аналогичные процессы характерны и для других малоподвижных элементов: меди, никеля, цинка.

Меньшее значение этот процесс имеет для более подвижных элементов: кадмия и в некоторой степени цинка. Наиболее устойчивым соединением кадмия в почве является CdCO_3 . В восстановительных условиях растворимость кадмия контролируется растворимостью его сульфида. В литературе отмечается, что условия, необходимые для образования нерастворимых соединений кадмия, встречаются очень редко. Образование осадка происходит при концентрации ионов кадмия в равновесном растворе выше, чем 10^{-5} моль/л (около 0,3-0,4 мг/кг почвы), однако в естественных условиях такая концентрация водорастворимой формы кадмия наблюдается не часто. При значении pH равновесного раствора менее 5 образования осадка нерастворимых солей кадмия не происходит при любой концентрации элемента.

Таким образом, процесс «осаждения-растворения» труднорастворимых соединений не является доминирующим в контроле концентрации кадмия в почвенном растворе.

Рассматривая процессы сорбции тяжелых металлов минеральной и органической частью почвы, выделяют катионы, сорбированные неспецифически и специфически. Термин «неспецифическая адсорбция» означает, что данный процесс не зависит от индивидуальных свойств элемента, а зависит только от его заряда. Считается, что неспецифически адсорбированные катионы связываются с поглощающим комплексом почвы под действием электростатических сил и располагаются в диффузной части двойного электрического слоя коллоидов. Возникающая связь не отличается прочностью и с катионами ТМ за адсорбционные места конкурируют Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ и другие катионы.

Специфически адсорбированные катионы находятся в плотной части двойного электрического слоя. Прочность связи в данном случае обуславливается индивидуальными особенностями катионов: ионным радиусом (в том числе и гидратированных ионов), поляризуемостью, сродством к электрону, электроотрицательностью, способностью образовывать коор-

динационные связи и др. Специфически связанные катионы считаются менее подвижными.

Возможность специфической адсорбции обуславливается наличием в почвенном поглощающем комплексе функциональных групп, способных образовывать координационную или ковалентную связь с катионами тяжелых металлов. Например, способность глинистых минералов к поглощению элементов определяется наличием гидроксильных групп на сколах тетраэдрических и октаэдрических слоев алюмосиликатов. Однако большее значение для специфической адсорбции имеют органическое вещество почв, оксиды и гидроксиды железа, алюминия и марганца.

Удаление тяжелых металлов из почвы путем выщелачивания является малозначительным процессом. Как правило, металлы обладают крайне малой миграционной способностью, поэтому естественное самоочищение почв от их избыточных количеств происходит в течение сотен и даже тысяч лет (табл.1) . Быстрее всего этот процесс может идти в кислых, легких по гранулометрическому составу, малогумусных почвах с промывным водным режимом. Если же загрязнению подвергалась почва с тяжелым гранулометрическим составом, нейтральной реакцией среды и высоким содержанием гумуса (черноземного типа), можно считать, что в обозримом будущем общее содержание металлов в почве за счет только естественных процессов ни при каких обстоятельствах не уменьшится.

Дефляционный вынос металлов в виде пыли вряд ли можно считать процессом, ограничивающим их доступность организмам, поскольку пыль в конце концов вновь окажется на поверхности почвы (в лучшем случае) или станет фактором загрязнения других природных компонентов (поверхностные воды, сельскохозяйственная продукция и др.).

В виде паров из почвы выносятся только метилированная ртуть. Это единственный элемент, испарение которого является существенной статьей в общем балансе элемента и в процессе естественного самоочищения почвы. Однако при этом данный элемент становится еще более опасным для окружающей среды, загрязняя приземную атмосферу и другие природные среды.

4.2. Влияние почвенных характеристик на подвижность тяжелых металлов

Степень подвижности тяжелых металлов в почвах определяется рядом почвенных характеристик: гранулометрическим составом, составом глинистых минералов, наличием полуторных окислов, количеством и групповым составом органического вещества, окислительно-восстановительным потенциалом, биологической активностью, а также температурным и водным режимом. Каждое из этих свойств находится в определенных отношениях с содержанием различных форм тяжелых металлов в почве, однако изучение вклада отдельно взятого параметра связано со значительными сложностями, поскольку изменение любого из них окажет воздействие и на остальные. Поэтому данные, полученные исследователями, зачастую противоречивы и неоднозначны. Тем не менее, получен ряд данных о механизме и степени воздействия некоторых почвенных характеристик на подвижность тяжелых металлов в почве.

Минералогический и гранулометрический состав почвы

Состав минеральной части в значительной мере определяет буферную способность почв по отношению к тяжелым металлам. Наибольшим содержанием металлов отличаются илистые и предилистые фракции верхних горизонтов почвенного профиля. Практически во всех типах почв максимальная концентрация металлов наблюдается в более тяжелых по гранулометрическому составу горизонтах. Повышенное содержание токсических элементов может отмечаться в пылеватых и песчаных фракциях, что связано с присутствием металлов в первичных минералах в качестве изоморфных примесей, а также с поступлением техногенной пыли вблизи предприятий (Ковальский В.В., Макарова А.И., 1978; Химия тяжелых металлов..., 1985).

Глинистые минералы, такие, как монтмориллонит, иллит, вермикулит, обладают большой поглотительной способностью. Емкость катионного обмена на 100 г составляет для каолинита 3-15 м-экв., для иллита и хлорита 10-40 м-экв., 80-150 м-экв. для монтмориллонита и 100-150 м-экв. для вермикулита (Алексеев Ю.В., 1987). Поглощение тяжелых металлов

обычно связывают с наличием гидроксильных групп на сколах глинистых минералов, однако рентгено-дифрактометрический анализ монтмориллонита, насыщенного ионами свинца, показал наличие ионов также и в межпакетном пространстве, что говорит о возможном поглощении элемента не только внешней, но и внутренней поверхностью (Химия тяжелых металлов..., 1985).

Металлы, адсорбированные глинистыми минералами, находятся в основном в обменной форме. Монтмориллонит, имеющий высокую емкость поглощения, порядка 90% металлов содержит в обменно-поглощенном виде, и лишь около 10% – в прочносвязанной форме (Каплунова Е.В., 1983). Полуторные окислы при небольшой емкости отличаются высокой селективностью по отношению к тяжелым металлам, а также значительно большей прочностью.

Таким образом, почвы, тяжелые по гранулометрическому составу, а также содержащие глинистые минералы с большой внутренней поверхностью, способны связывать тяжелые металлы. Тем не менее, большая их часть находится в обменной форме. Из всех глинистых минералов только полуторные окислы склонны образовывать более прочные связи (в основном за счет соосаждения), однако их емкость невелика.

Органическое вещество почв

Ионы тяжелых металлов образуют соединения с рядом органических веществ: цитратами, оксалатами, гуминовыми и фульвокислотами, что в значительной степени влияет на их подвижность в почве, а, следовательно, и доступность растениям. Необходимо, однако, брать в расчет неоднородность органического вещества почвы, отдельные компоненты которого совершенно по-разному влияют на поведение токсичных элементов.

Связь тяжелых металлов с гумусом осуществляется путем ионного обмена, комплексообразования и адсорбции. При этом образуются три типа соединений: 1) гетерополярные соли - гуматы и фульваты металлов; 2) комплексные соединения; 3) адсорбционные и хемосорбционные комплексы на поверхности твердых частиц. Второй и третий тип соединений при этом обладают наибольшей устойчивостью.

Органическое вещество значительно сильнее фиксирует тяжелые металлы, чем минеральные компоненты почвы. Тем не менее, все металлы различаются по характеру взаимодействия с органическим веществом и по прочности образующихся органо-минеральных связей. Для сравнения можно взять два металла, существенно различающиеся по сродству к почвенной органике – свинец и кадмий.

Результаты исследований свидетельствуют, что содержание и состав органического вещества почв не влияет или влияет в очень малой степени на подвижность кадмия. Ряд авторов считает, что органическое вещество может не снизить, а даже увеличить его подвижность. Свинец, напротив, активно поглощается органическим веществом. Емкость катионного обмена гуминовой кислоты по свинцу достигает 400 м-экв. на 100 г, причем около 60% от валового содержания представлено подвижными формами. Таким образом, гуминовые кислоты способствуют аккумуляции металлов в верхней части почвенного профиля.

Растворимые гумусовые кислоты, напротив, могут стать главным фактором миграции тяжелых металлов по профилю, вызывая их перераспределение между горизонтами. На кислых почвах при промывном водном режиме свинец образует соединения с высокомолекулярными фульвокислотами и, опускаясь с гравитационной влагой, осаждается в иллювиальном горизонте. Кадмий преимущественно связывается со средне- и низкомолекулярными фульвокислотами и мигрирует в более глубоко залегающие горизонты.

Реакция среды

Увеличение значения pH в почвах сопровождается снижением подвижности ионов тяжелых металлов. В лабораторных опытах установлено равномерное возрастание адсорбции кадмия почвами при увеличении pH почвенного раствора от 2 до 7 (Elliott H.A., 1983). Другой исследователь, T.N. Christensen (1984), установил, что в интервале pH от 4 до 7,7 сорбционная способность почв увеличивается в 2-3 раза на каждую единицу pH. Ф.Т. Бингам и др. (1993) сообщают о целой серии опытов, поставленных с целью изучения влияния pH на поступление в растения кадмия. В опытах

с пшеницей и салатом было получено, что при изменении pH с 5,2 до 6,7 содержание кадмия в растениях уменьшилось на 50%.

Таким образом, в большинстве литературных источников указывается, что с увеличением значения pH увеличивается прочность связи тяжелых металлов с органическими и минеральными компонентами почвы (Горбатов В.С., 1983; Горбатов В.С., Зырин Н.Г., 1988; Обухов А.И. и др., 1990).

В целом влияние реакции среды на поведение тяжелых металлов в почве связано с изменением ряда почвенных характеристик. Установлено, что с ростом pH:

- увеличивается суммарный отрицательный заряд почвы, так как в условиях дефицита ионов водорода в почвенном растворе возрастает ионизация функциональных групп гумусовых кислот за счет диссоциации дополнительных ионов H^+ , увеличивается отрицательный заряд глинистых минералов, а положительный заряд амфотерных коллоидов (амфолитоидов) меняется на отрицательный. Все это ведет к усилению процесса неспецифической адсорбции катионов тяжелых металлов в почвенном поглощающем комплексе;
- снижается конкуренция за адсорбционные места со стороны ионов H^+ и эти места занимают ионы тяжелых металлов;
- при недостатке в растворе ионов водорода усиливается процесс гидролиза ($TM^{2+} + H_2O = TMOH^+ + H^+$), а поскольку гидроксокомплексы имеют меньшую гидратную оболочку, то они адсорбируются более прочно, чем негидратированные катионы;
- стимулируются процессы специфической адсорбции металлов, поскольку они идут с выделением иона H^+ .

В то же время необходимо помнить о том, что некоторые элементы (хром, молибден) в нейтральной среде более подвижны, чем в кислой.

Емкость катионного обмена

Емкость катионного обмена является одним из обобщающих показателей, характеризующих буферную способность почв. Поскольку она зависит от сорбционной способности органических и минеральных коллоидов,

дов, по ее величине можно судить об устойчивости почвы к загрязнению тяжелыми металлами.

Данный показатель используется Агентством по охране окружающей среды США при составлении рекомендаций по внесению органических отходов. При этом почвы разделяются на три класса: с ЕКО ниже 5 м-экв/100г, от 5 до 15 и выше 15 м-экв/100 г почвы (Бингам Ф.Т. и др., 1993).

Биологическая активность почв

Влияние биологического фактора на состояние тяжелых металлов в почве заключается в уменьшении их подвижности, связанном, прежде всего, с переходом металлов в живое вещество организмов всех уровней, обитающих в почве.

Элементы поступают в наземные части растений через их корневые системы, проникают в клетки, вступают в различные биохимические реакции, аккумулируются в тканях. Если тяжелые металлы поступают в сельскохозяйственные растения, они могут отчуждаться с урожаем. На незагрязненных почвах вынос свинца с урожаем невелик и составляет 3-4 г/га для зерновых культур и 6-10 г/га для корнеплодов. Техногенное воздействие на почву и растения значительно увеличивает эти цифры (Свинец в окружающей среде, 1987).

Некоторое количество тяжелых металлов способны иммобилизовывать микроорганизмы - бактерии, грибы, водоросли. Существуют бактерии и грибы, вырабатывающие вещества, облегчающие поступление элементов в клетку. В случаях, когда на загрязненных почвах развиваются устойчивые к повышенным концентрациям тяжелых металлов микроорганизмы, они способны удерживать в составе своей биомассы значительное количество токсических элементов (Алексеев Ю.В., 1987).

Вторая причина снижения подвижности ТМ под влиянием биологического фактора обусловлена выделением в почву ряда органических соединений, содержащих металлы, в виде опада, отпада, продуктов метаболизма. Особенно интенсивен этот процесс в ризосферной зоне растений. В ходе жизнедеятельности в ризосфере поступает большое количество органического вещества, которое вступает в реакции с ионами металлов, обра-

зую разнообразные металлоорганические комплексы с разной степенью подвижности (в том числе и малоподвижные); является резервом пополнения запаса гумуса в почве (о роли гумусовых веществ в детоксикации тяжелых металлов говорилось выше), а также становится питательной энергетической средой для ризосферных микроорганизмов, способствуя увеличению микробной биомассы и, следовательно, закреплению в ее составе некоторого количества токсичных металлов.

Состав почвенного раствора

Определенное влияние на подвижность тяжелых металлов оказывает состав почвенного раствора. При этом активность металлов уменьшается как при увеличении концентрации солей в растворе (изменении ионной силы) (Cline G.R., O'Connor G.A., 1984), так и при увеличении концентрации анионов, с которыми тяжелые металлы образуют нерастворимые соединения (Свинец в окружающей среде, 1987).

Так, например, фосфаты большинства тяжелых металлов являются труднорастворимыми соединениями, а повышенное количество ионов ортофосфорной кислоты в почвенном растворе способствует связыванию тяжелых металлов. То же самое характерно и для некоторых других анионов (гидроксид-, сульфат-, сульфид- и др.).

Подвижность металлов снижается и с увеличением концентрации ионов, являющихся антагонистами тяжелых металлов в почвенном растворе. Например, поступление в растение кадмия снижается при повышенной концентрации в растворе кальция, железа, магния и цинка, а свинца - в присутствии кальция, меди, железа, цинка (Черных Н.А., 1988).

Определенную роль играет конкуренция за адсорбционные места в почвенном поглощающем комплексе. Так, за счет данного явления ионы кальция снижают адсорбцию кадмия. То же наблюдается в присутствии ионов водорода и цинка (Christensen T.N., 1984). Однако, несмотря на проведенные исследования, количественно выразить данную закономерность и использовать ее в практических целях крайне сложно.

4.3. Функционирование почвенной и наземной экосистем при загрязнении тяжелыми металлами

Поступление в экосистемы тяжелых металлов может стать причиной их деградации и полного разрушения. Этот вывод следует из ранее рассмотренных данных, касающихся воздействия металлов как на отдельные организмы, так и на их популяции и сообщества.

Однако в научной литературе нет данных, которые позволили бы однозначно судить о влиянии металлов на природные экосистемы. Проблема заключается в том, что в зонах антропогенного воздействия металлы являются не единственным фактором, влияющим на экосистемы. Загрязнение тяжелыми металлами всегда сопровождается поступлением в окружающую среду органических поллютантов, обладающих не меньшей токсичностью; воздействием кислотных агентов (диоксидов серы и азота); поступлением легкорастворимых солей; механическим воздействием (удаление и вытаптывание естественной растительности, уплотнение почвы) и т.д.

В результате комплексного воздействия техногенных факторов, среди которых тяжелые металлы представляют один из наиболее значимых, экосистемы претерпевают следующие изменения:

- ухудшается состояние биологической составляющей экосистем: снижение видового разнообразия, общей биомассы и численности организмов; осуществляется техногенная сукцессия, характеризующаяся развитием биоценоза в сторону ее пионерных стадий;
- снижается продуктивность экосистем (в том числе и агроэкосистем);
- происходит деградация почвенного покрова: уменьшение запасов гумуса и ухудшение его качественного состава; разрушение почвенного поглощающего комплекса; увеличение почвенной кислотности; снижение биологической активности и др.;
- снижение почвенного плодородия: уменьшение запаса доступных растениям форм биогенных элементов, нарушение оптимального соотношения макро- и микроэлементов.

В ряде экспериментов были получены данные, позволяющие выделить роль тяжелых металлов в комплексе техногенных воздействий на почвенную экосистему.

Токсичные металлы действуют на почву как прямо, так и опосредованно, путем вмешательства в биологические циклы. Больше всего имеется данных о воздействии избытка тяжелых металлов на почвенные микробоценозы и их функционирование (Бабьева И.П. и др., 1980; Левин С.В., 1983; Евдокимова Г.А., 1990; Чугунова М.В., 1990). При этом могут подвергнуться изменению структура микробного сообщества, его состав – показатель видового разнообразия и общая биомасса. Наиболее уязвимыми в микробоценозе являются нитрифицирующие и целлюлолитические бактерии, в результате чего нарушается прохождение в почве цикла азота и процесс минерализации органического вещества почвы.

Среди наиболее чувствительных к загрязнению тяжелыми металлами K.G. Tiller (1989) называет такие почвенные процессы как минерализация органического азота и фосфора, разложение целлюлозы, фиксация азота, подтверждая тем самым, что данный класс поллютантов влияет и на другие компоненты почвенной экосистемы.

Помимо косвенного воздействия на почвенные характеристики, тяжелые металлы оказывают и прямое воздействие на почву. Имеются данные о консервации в загрязненных почвах органического вещества, что связано с ограниченной доступностью комплексов тяжелых металлов с гумусовыми кислотами для минерализации микроорганизмами (Аристовская Т.В. и др., 1986; Чугунова М.В., 1990). При этом на загрязненных металлами почвах общее содержание органического вещества может увеличиваться, а его ценность – снижаться, так как это более грубый и низкокачественный гумус.

Тяжелые металлы, являясь антагонистами ряда элементов питания, ограничивают их поступление в растения. Так, кадмий, находясь в почвенном растворе, снижает доступность растениям фосфора, кальция, магния, железа, цинка; свинец ограничивает поступление фосфора, кальция, железа, меди, цинка.

При увеличении концентрации тяжелых металлов в почве наблюдается подкисление почвенного раствора. Это происходит, в основном, при

вытеснении катионами тяжелых металлов из почвенного поглощающего комплекса обменного водорода и алюминия, а также при выделении водорода в результате реакций специфической адсорбции металлов органическими и минеральными коллоидами (Горбатов В.С., Зырин Н.Г., 1988). Хотя справедливости ради стоит отметить, что этот фактор подкисления почв не является основным.

Заметное ухудшение свойств почв происходит лишь при высоком уровне содержания тяжелых металлов, однако и меньшие концентрации поллютантов оказывают неблагоприятное воздействие – при переходе в сопредельные среды (растения, воду, воздух) они загрязняют их до нежелательного уровня.

Глава 5. ВОССТАНОВЛЕНИЕ И РЕКУЛЬТИВАЦИЯ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Существуют два направления борьбы с загрязнением тяжелыми металлами. Первый из них – предотвращение поступления токсикантов в почвенную экосистему. Однако эта задача выполнима лишь отчасти. В некоторой степени можно снизить темпы загрязнения почв за счет контролируемых источников путем ограничения использования “грязных” осадков сточных вод, органических и минеральных удобрений, химических мелиорантов. Это возможно, хотя и связано с некоторыми финансовыми затратами на обеспечение сельского хозяйства экологически безопасными удобрениями. В то же время снижение потока токсических элементов, связанного с промышленными и транспортными источниками, крайне затруднительно, поскольку связано с изменениями технологии ряда производств.

Второй путь – борьба с уже существующим загрязнением. Применительно к тяжелым металлам в этом направлении можно рекомендовать ранее уже рассмотренные варианты, при которых они или будут выводиться за пределы почвенного профиля, или могут быть связаны под действием различных факторов в нерастворимые (недоступные растениям) соединения. В первом случае общее содержание тяжелых металлов в почве снижается до необходимых значений, однако существует некоторая опасность их проникновения в грунтовые воды. Во втором случае валовое содержание ТМ не снижается вовсе, более того, происходит постепенная аккумуляция токсичных элементов в верхнем горизонте (если не устранен источник загрязнения), хотя и в малоподвижном, недоступном растениям состоянии.

Способность почв к связыванию токсикантов может быть усилена с помощью ряда агрохимических и агромелиоративных приемов. Для этой цели используются известкование, внесение органических удобрений, искусственных и природных сорбентов и некоторые другие методы (Временные рекомендации..., 1990; Садовникова Л.К., Решетников С.И., 1991). Все эти приемы, помимо решения главной задачи в данном контексте – снижения токсичности тяжелых металлов, направлены на улучшение та-

ких показателей, как гумусированность, структурное состояние, емкость катионного обмена, реакция среды и пр., что ведет к окультуриванию почв и общему повышению их плодородия. Однако в редких случаях, при крайне высоком уровне загрязнения, могут быть использованы и механические приемы по удалению, засыпке, запахиванию загрязненного слоя.

При планировании мероприятий по рекультивации загрязненных тяжелыми металлами почв необходимо учитывать следующие соображения. Металлы воздействуют на организмы за счет загрязнения ими продуктов питания, а также при вдыхании пыли. Для производства экологически чистой продукции растениеводства и животноводства необходимо, чтобы тяжелые металлы не поступали в растения. Для этого могут использоваться мелиоративные мероприятия, направленные на снижение подвижности токсичных элементов. Если в данном районе отсутствует источник регулярного сильного загрязнения, некоторое увеличение валового содержания тяжелых металлов в почве, происходящее за счет ограничения их выноса за пределы почвенного профиля, компенсируется снижением содержания подвижных форм токсикантов.

Однако в пределах населенных пунктов, где отмечается наибольший уровень поступления тяжелых металлов в почву в результате высокой концентрации промышленных предприятий и автотранспорта, эти мероприятия могут оказаться неприменимыми. Во-первых, в этих районах лишь небольшие территории используются для выращивания сельскохозяйственной продукции, поэтому мероприятия по ограничению доступности металлов для растений на большей площади городского землепользования не столь актуальны. Во-вторых, почвы населенных пунктов, как правило, отличаются от естественных более высоким значением pH, повышенным содержанием гумуса и биогенных элементов. В связи с этим обычные агротехнические мероприятия в данной ситуации бессмысленны, а зачастую и невозможны вследствие особенностей землепользования. В-третьих, в пределах населенных пунктов основная опасность для здоровья населения состоит в увеличении концентрации токсичных металлов в верхнем слое почвы и, соответственно, в составе вдыхаемой пыли. В связи с этим первым этапом мероприятий, направленных на ограничение по-

движности металлов, должно быть исключение влияния источника загрязнения.

Как правило, данное требование трудновыполнимо, поскольку очень часто фон загрязнения в городе складывается за счет целого комплекса источников выбросов, идентификация которых весьма трудна. В то же время вполне доступно ограничить использование для удобрения или планирования территории загрязненных субстратов (компостов из бытового мусора, осадков сточных вод, отходов производства), с применением которых обычно связано резкое и значительное повышение содержания тяжелых металлов в почве и грунтах. Помимо этого необходимый эффект может быть достигнут за счет мероприятий по уходу за территорией (вывоз загрязненного снега и растительного опада), ограничения поверхностного стока с запечатанных территорий (направление его в ливневую канализацию), организации придорожных зеленых полос и др.

Закрепление металлов в поверхностном слое почв достигается за счет агротехнических приемов, разработанных в основном для сельскохозяйственных территорий: известкования, внесения органических удобрений (преимущественно торфа), минеральных сорбентов (цеолиты) и некоторых других. В то же время данные приемы в зеленых зонах городов и населенных пунктов применимы только на стадии их закладки, что значительно ограничивает сферу их применения. В связи с этим здесь применимы только те технологии, которые способствуют активизации естественных почвенных процессов и повышают устойчивость растительности к загрязнению. Их можно условно разделить на две группы: стимулирующие и предохраняющие мероприятия по предотвращению загрязнения в условиях города.

К первым можно отнести применение удобрений (минеральных и органических) и, при необходимости, полив, которые способствуют увеличению биомассы биоценоза, повышению проективного покрытия, снижению фитотоксичности металлов за счет биологического разбавления и улучшения общего состояния травянистого покрова, древесных и кустарниковых насаждений.

К предохраняющим следует отнести мероприятия, направленные на снижение вытаптывания, механического нарушения растительности и

почвенного покрова, а также ухудшения водного режима, ведущих к появлению переуплотненных и пылящих участков. Наличие таких участков в сухое и жаркое время года ведет к повышению содержания пыли в приземной атмосфере и, соответственно, к попаданию тяжелых металлов в органы дыхания. Избежать развития подобных процессов можно за счет организации сети пешеходных дорожек, при необходимости установки ограждений, организации мест сбора мусора, ликвидации несанкционированных парковок автотранспорта и других организационных и административных мероприятий.

Как показывают результаты ряда исследований, в городских почвах, равно как и на сельскохозяйственных угодьях, выявляются участки, имеющие чрезвычайно высокий уровень загрязнения, при котором мероприятия по ограничению подвижности металлов, имеющие приоритет при химических мелиорациях загрязненных металлами почв, становятся неприемлемыми. Причиной этого является достижение ими предела фитотоксичности, при котором происходит угнетение и гибель как травянистой (при меньших концентрациях металлов), так и древесной растительности (при больших концентрациях металлов). В этом случае единственным эффективным мероприятием является выемка загрязненного грунта, вывоз и его размещение на специально оборудованных площадках. Такие мероприятия имеют очень высокую стоимость, что, однако, не является допустимым основанием для задержки их осуществления.

Таким образом, мероприятия, рекомендуемые к применению на загрязненных тяжелыми металлами почвах, можно разбить на две группы.

Первая группа мероприятий рекомендуется для земель, находящихся в пределах населенных пунктов и не используемых в сельскохозяйственных целях. При этом на почвах с чрезвычайно высоким уровнем загрязнения система подобных мероприятий включает в себя промывку почв и/или замену загрязненного грунта на привозной. На землях, имеющих невысокую степень загрязнения можно ограничиться мерами по предохранению почв от деградации: созданием и сохранением зеленых зон, газонов и других видов территорий с зеленым покровом.

Вторая группа, используемая на землях сельскохозяйственного назначения, направлена на снижение подвижности тяжелых металлов в

почвах. В целом она включает в себя внесение минеральных и органических удобрений, искусственных и природных сорбентов, известкование, глинование и прочие мероприятия, применяемые как по отдельности, так и в комплексе. Однако в каждом конкретном случае рекомендуемые мероприятия по рекультивации и восстановлению загрязненных тяжелыми металлами почв должны быть строго обоснованы как с экономических, так и с научно-теоретических позиций, о чем пойдет речь ниже.

5.1. Характеристика приемов, снижающих токсичность тяжелых металлов в почвах

Среди подобных приемов наиболее распространенным является известкование, тем более, что на сельскохозяйственные земли этот прием оказывает многостороннее положительное действие, чаще всего завершающееся не только улучшением агрохимических свойств почвы, но и повышением ее продуктивности.

5.1.1. Известкование

Защитное действие извести на почвах, имеющих высокий уровень содержания токсичных элементов, проявляется в виде позитивных изменений в почвенной системе на разных уровнях – химическом, физическом и биологическом (Алексеев Ю.В., 1987) и выражается следующими закономерностями:

- известковые материалы образуют с катионами тяжелых металлов труднорастворимые соли: $TM^{2+} + CaCO_3 \rightarrow TMC O_3 \downarrow + Ca^{2+}$;
- при нейтрализации почвенной среды увеличивается катионообменная емкость почвы, возрастает прочность металлоорганических комплексов, усиливаются некоторые физико-химические и химические процессы, способствующие сорбции металлов и, следовательно, увеличивается специфическое и неспецифическое поглощение тяжелых металлов;
- нейтральная, или близкая к нейтральной реакция среды стимулирует активность почвенной микрофлоры, способной включать катионы

тяжелых металлов в состав своей биомассы. Если процесс образования органического вещества идет интенсивнее минерализации, происходит долговременное закрепление токсичных элементов;

- поступающий в почву в результате известкования кальций улучшает физические свойства почв: способствуя коагуляции почвенных коллоидов, он укрепляет структуру почвы, улучшает водопроницаемость и водоудерживающую способность;
- кальций и другие катионы, содержащиеся в известковых материалах, являются антагонистами катионов тяжелых металлов при поступлении в растение.

Согласно результатам многочисленных исследований, растения, выращенные на известкованном фоне, имеют более низкий уровень содержания тяжелых металлов, чем на неизвесткованном. По данным ВИУА, увеличение значения рН на 1,8-2 единицы снижает подвижность кадмия в 4-8 раз, свинца – в 3-6 раз. Установлено, что уровень рН, обеспечивающий наименьшую растворимость тяжелых металлов, равен 6,5.

Тем не менее, при планировании мероприятий по химической мелиорации загрязненных почв необходимо принимать во внимание свойства металлов, почв и выращиваемых культур.

Свойства металлов

Влияние реакции среды на подвижность отдельных тяжелых металлов очень сильно различается. Например, подвижность хрома и молибдена, в отличие от других металлов, при взаимодействии с известью будет однозначно увеличиваться, что необходимо принимать во внимание при известковании почв с высоким содержанием данных металлов.

Снижение подвижности других металлов при известковании тоже достаточно различно. Если в отношении свинца, меди, никеля и других малоподвижных металлов известкование является весьма действенным приемом, то в отношении кадмия, как показывают экспериментальные данные, результаты не столь однозначны (Богомазов Н.П., Акулов П.Г., 1994; Садовникова Л.С., Касатиков М.В., 1995).

Как правило, фитотоксический эффект при внесении агрономически обоснованной дозы извести (5 т/га) снимается практически в любом слу-

чае, однако уровень содержания металлов (особенно кадмия) в растениях, все-таки может превышать санитарно-гигиенические нормативы. В этих случаях прибегают к повышенным нормам извести: используют в 2, 3 и более раз превышающие нормы, рассчитанные по полной гидролитической кислотности (10, 15, 20 т/га), хотя и это может оказаться недостаточно эффективным приемом.

Свойства почв

Одним из важных свойств почвы является ее буферность: способность сопротивляться внешним воздействиям, в частности, подкислению. В наибольшей степени этой способностью обладают почвы с тяжелым гранулометрическим составом и высоким содержанием гумуса. Однако буферность почвы противостоит также и нейтрализующему воздействию (то есть, известкованию) и это надо учитывать при определении доз извести, необходимых для химической мелиорации загрязненных тяжелыми металлами почв.

Для снижения подвижности металлов в кислой дерново-подзолистой песчаной и супесчаной почве, как правило, достаточно дозы извести, рассчитанной по гидролитической кислотности (~ 5 т/га). Если почва имеет тяжелосуглинистый и глинистый гранулометрический состав, доза должна быть значительно выше.

М.М. Овчаренко и др.(1994) по результатам своих исследований делают вывод, что при загрязнении почв тяжелыми металлами выше ПДК можно вырастить гигиенически чистую продукцию, изменяя рН среды. При этом, однако, они указывают, что известкование агрономически целесообразными дозами (5 т/га) снимает лишь фитотоксический эффект, но уровень загрязнения продукции все еще остается недопустимым. При внесении в почву кадмия на уровне ПДК (3 мг/кг) гигиенически безопасная продукция не была получена даже при дозе извести 25 т/га (почва дерново-подзолистая слабоокультуренная тяжелосуглинистая).

Сходные результаты были получены Л.А. Лебедевой и др.(1994). Использование известкового материала не дало необходимого эффекта в отношении кадмия. Для детоксикации доз свинца, превышающих

250 мг/кг, потребовалось внесение 20 т/га извести (почвы также дерново-подзолистые тяжелосуглинистые).

Таким образом, при высоком уровне загрязнения на почвах с тяжелым гранулометрическим составом и слабокислой или близкой к нейтральной реакцией среды известкование мало эффективно.

Свойства культур

Растения обладают различной реакцией на известкование, особенно сверхвысокими дозами, какие обычно рекомендуются для мелиорации загрязненных металлами почв. Известно, например, что при корневом питании кальций является антагонистом калия. В связи с этим при недостатке данных элементов в почве некоторые культуры могут страдать. В частности, к чувствительным к известкованию культурам относятся картофель и лен.

Кроме того, известкование может дать различные результаты при использовании под разные культуры. Так, например, при изучении действия извести на поступление кадмия в растения, проводимом в микрополевым опыте, обнаружилось, что при известковании по полной гидролитической кислотности на тяжелосуглинистой почве произошло существенное снижение содержания элемента в сене клевера – в 2,1 раза. На других культурах – ячмене, картофеле, свекле – наблюдалась лишь тенденция к снижению (Шильников И.А. и др., 1990).

Из вышесказанного можно сделать вывод, что известкование не является универсальным приемом. В ряде случаев для полной детоксикации тяжелых металлов необходимо внесение сверхвысоких доз известкового материала, что не всегда экономически оправдано и, кроме того, у некоторых культур может вызвать отрицательную реакцию.

Известкование нецелесообразно на слабокислых и нейтральных почвах, а также на почвах тяжелого гранулометрического состава. При известковании необходимо обследование почв на предмет содержания в них повышенных количеств хрома и молибдена. Эти элементы более подвижны в нейтральной и слабощелочной среде, чем в кислой и известкование почв, имеющих повышенные концентрации данных элементов, может

сделать их непригодными для выращивания сельскохозяйственных культур (Алексеев Ю.В., 1987).

В случаях, когда известкование оказывается недостаточно эффективным, следует прибегать к другим приемам.

5.1.2. Внесение органических удобрений

Наименее устойчивыми к загрязнению являются малогумусированные низкоплодородные почвы со слабой буферной способностью. Внесение органических удобрений, способствуя улучшению почвенного плодородия (повышается биологическая активность, увеличивается запас питательных элементов, емкость катионного обмена, улучшаются водно-физические свойства почв), приводят обычно к повышению устойчивости почв к антропогенному воздействию. Компоненты органических удобрений при этом, образуя с ионами тяжелых металлов органоминеральные соединения различной природы, снижают их подвижность.

Однако эффект от применения различных видов органических удобрений неоднозначен. Большое влияние на подвижность тяжелых металлов оказывает степень разложенности органических удобрений. Так, сразу после внесения в почву неразложившейся соломы происходит повышение подвижности тяжелых металлов за счет образования низкомолекулярных растворимых органоминеральных комплексов. Затем, по мере разложения органического вещества, начинает проявляться иммобилизующий эффект (Сизов А.П. и др., 1990).

По способности различных органических удобрений снижать доступность растениям кадмия, по данным итальянских исследователей, преимущество имеют в нисходящем порядке: навоз крупного рогатого скота, осадок сточных вод, птичий помет, компост из бытового мусора, свиной навоз, ржаная солома (цит. по: Сизов А.П. и др., 1990). В опытах по сравнительному изучению перепревшего навоза, свежего навоза, зеленого удобрения и торфа в эквивалентных дозах подвижность свинца наиболее эффективно ограничивал торф.

Имеющиеся в настоящее время рекомендации по применению органических удобрений в качестве химических мелиорантов на загрязненных металлами почвах носят не вполне определенный характер, что связано с

недостатком проведенных исследований и противоречивостью имеющихся данных.

Неразработанным является вопрос и о применяемых дозах. Некоторые исследователи, учитывая относительную экологическую безопасность данного класса удобрений, рекомендуют на загрязненных участках вносить повышенные дозы органики. Однако в этом случае при быстром разложении и минерализации больших доз органических удобрений в почве могут накапливаться большие количества нитратов и нитритов, что неблагоприятно с санитарно-гигиенических позиций (Ильин В.Б., 1991).

Таким образом, учитывая, что применение оптимальных доз органических удобрений улучшает гумусное состояние почвы, а гумус играет важную роль в связывании токсичных металлов, можно однозначно рекомендовать этот прием. Однако положительный результат при этом, скорее всего, проявится лишь через некоторое время, поэтому внесение органических удобрений необходимо применять в комплексе с другими мероприятиями (известкование, фосфоритование, внесение сорбентов и др.). Из ряда органических удобрений лучше всего применять торф и торфо-навозные компосты с высокой степенью разложенности. Конечно, солома и слаборазложенный навоз через некоторое время также дадут положительный эффект, но для его ускорения их лучше подвергнуть компостированию, что благоприятно и с агрохимической точки зрения.

5.1.3. Использование природных и искусственных сорбентов

Помимо известкования и внесения органических удобрений существует ряд других приемов, направленных на сокращение поступления тяжелых металлов в растения. Одним из перспективных природных сорбентов считается цеолит (Сизов А.П. и др., 1990). Цеолиты – это природные гидроалюмосиликаты каркасного строения, структура которых включает в себя полости и каналы молекулярного размера, занятые подвижными катионами и молекулами воды. Эти минералы действуют по принципу молекулярных сит, разделяя смеси веществ в зависимости от размеров атомов и молекул. Структурные особенности цеолитов определяют участие в

ионообменном процессе только катионов, в основном, катионов тяжелых металлов. Наибольшей емкостью обладает Na-форма цеолита.

Равновесная обменная емкость типичного цеолита клиноптиллолита составляет (м-экв/100 г): для свинца – 96-196, кадмия – 125, ртути – 237, меди – 95-107, цинка – 109, кобальта – 44, никеля – 17 (цит. по: Сизов А.П. и др., 1990). Внесение в почву клиноптиллолита в дозе 15 т/га увеличивает емкость поглощения почвы на 15-20%, последствие длится от 7 до 20 лет (Григора Т.И., 1985). По данным Г.В. Цициашвили и др. (цит. по Сизов А.П. и др., 1990), в опыте на участках с внесением цеолита в дозе 0,2 г/кг содержание свинца в растениях кукурузы было 0,004%, а без внесения - 0,008% при содержании свинца в почве 200 мг/кг.

Однако чаще в литературе встречается точка зрения, что цеолит не представляет большого интереса как инактиватор тяжелых металлов. Так, в серии опытов отмечался существенный положительный эффект от внесения цеолита только при норме внесения 100 т/га в полевом опыте и 10% от массы почвы – в вегетационном. Причем эффект наблюдался только на малоплодородных почвах (Б.К. Цилу, 1992). В другом эксперименте инактивирующий эффект от внесения цеолита оказался очень слабым и не отразился на поступлении тяжелых металлов в растительную продукцию. Более того, при использовании цеолита без удобрений ухудшилось питание растений азотом, фосфором и калием, а использование удобрений повысило содержание в растениях цинка и кадмия (Байдина Л.М., 1991).

При испытании цеолита в полевых условиях даже максимальная испытанная доза 40 т/га не позволила получить гигиенически чистую продукцию. Увеличение ЕКО почвы от 40 т/га цеолита составило не более 1-3% (Овчаренко М.М. и др., 1994).

Таким образом, результаты испытаний цеолитов довольно противоречивы, хотя это может объясняться использованием в опытах их различных форм и на различных почвах. Тем не менее, для получения необходимого эффекта норма данного сорбента не должна быть ниже 40-50 т/га на низкоплодородных почвах, а на плодородных, имеющих тяжелый гранулометрический состав и относительно высокое содержание гумуса почвах, норма должна быть еще выше. Чаще всего применение цеолитов оказыва-

ется экономически нецелесообразно и возможно лишь в случае, когда они являются местным сырьем.

Помимо природных сорбентов, предпринимаются попытки создания искусственных сорбентов, обладающих высокой емкостью, селективностью и низкой стоимостью производства и применения. В качестве искусственных сорбентов испытываются комплексообразователи, ионообменные смолы, активированный уголь, отходы некоторых производств и т.п.

Например, в Японии, Франции и ФРГ запатентован метод фиксации тяжелых металлов меркапто-8-триазином, основанный на образовании нерастворимого металлосодержащего соединения. Элементы питания – кальций, магний, калий – в этом случае не закрепляются. Реактив вносят в виде раствора, аэрозоли или с известью. Недостатком метода является ограниченная емкость и инактивирующая способность препарата (Добровольский Г.В., Гришина Л.А., 1985). В ФРГ применяются ионообменные смолы, образующие с металлами хелатные соединения, обладающие высокой прочностью связи (Сизов А.П. и др., 1990). Их применяют в кислотной или солевой форме, внося в почву в виде порошка или гранул в дозах, определяемых уровнем загрязнения. При этом испытания показывают вполне приемлемые результаты – натриевая форма катионита сорбировала около 95% свинца.

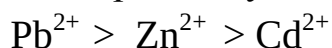
Тем не менее, полностью добиться поставленной цели – высокой емкости, селективности и дешевизны получаемых препаратов – до сих пор не удалось.

5.1.4. Глинование

Большое влияние на подвижность поллютантов оказывает минералогический и гранулометрический состав почв, поэтому хорошие результаты может дать глинование легких почв. Внесение глин, содержащих минералы с расширяющейся кристаллической решеткой (монтмориллонит, иллит, вермикулит), позволяет значительно увеличить катионообменную емкость почв. Прочность связи тяжелых металлов с глинистыми минералами зависит от их строения и возрастает от каолинита к монтмориллониту. Прочность связи также зависит от pH среды и содержания ор-

ганического вещества. Отмечено, что почвенные глинистые минералы сорбируют тяжелые металлы тем сильнее, чем больше органического вещества содержится в почве (Сизов А.П. и др., 1990).

Имеют значение и свойства самих металлов. Установлено, что прочность фиксации глинистыми минералами убывает в ряду:



В то же время необходимо подчеркнуть, что для получения эффекта от такого приема снижения токсичности тяжелых металлов в почве норма применяемой глины должна быть очень высокой. Так, для того, чтобы увеличить долю физической глины на 10% (по классификации Н.А. Качинского) и перевести почву из одной категории (например, супесчаной) в другую (легкосуглинистую), требуется 200-300 т/га глины. При этом необходимо учитывать и ее минералогический состав.

Кроме этого, глинование может вызвать некоторые отрицательные явления, а именно, подкисление почв, поскольку глинистые минералы являются источником ионов H^+ , или снизить концентрацию биогенных элементов в результате их поглощения минеральными коллоидами. Поэтому оно должно сопровождаться известкованием, внесением органических и минеральных удобрений. В целом глинование является весьма дорогостоящим мероприятием, которое может проводиться, если месторождение глины находится недалеко.

5.1.5. Применение минеральных удобрений

Подвижность тяжелых металлов может существенно изменяться под действием минеральных удобрений. При этом удобрения могут играть как положительную, так и отрицательную роль. Ранее, например, отмечено (см. раздел 1.3.3), что некоторые минеральные удобрения содержат в своем составе токсичные металлы и оказывают, таким образом, не очищающее, а, скорее, загрязняющее влияние на почву. Более того, большинство минеральных удобрений является гидролитически и/или физиологически кислыми солями, поэтому систематическое их внесение в средних и высоких дозах ведет к подкислению почв и, следовательно, к увеличению подвижности тяжелых металлов. При этом подкисление почв чаще всего является локальным – в объеме почвы, прилегающем к частицам или гранулам удобрения. При

стандартной методике отбора смешанных почвенных образцов такое подкисление может остаться незамеченным, хотя оно ведет к локальному увеличению подвижности металлов. Однако, учитывая, что масса корней наиболее велика в зонах с повышенным содержанием элементов питания (то есть, вокруг частиц или гранул удобрений), вероятность поступления тяжелых металлов в растение в таком случае увеличивается.

Фосфорные удобрения вступают во взаимодействие и тяжелыми металлами, образуя с ними нерастворимые соли. При этом снижается подвижность как фосфора, так и тяжелых металлов. Так, например, внесение 3 т однозамещенного фосфата кальция в кислые почвы по эффекту детоксикации свинца соответствует внесению от 1 до 4 т CaCO_3 на 1 га. Для снижения расходов суперфосфат в данном случае лучше заменить фосфоритной мукой. Таким образом, фосфоритование кислых почв является одним из приемов детоксикации тяжелых металлов. Однако этот прием эффективен только при сильном загрязнении почв, так как для образования осадка необходима определенная (высокая) концентрация осадкообразующих элементов в растворе.

Снижению подвижности тяжелых металлов способствует содержание в минеральных удобрениях катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH^+ и др.), являющихся антагонистами тяжелых металлов и препятствующих их проникновению в растения.

Внесение минеральных удобрений способствует снижению концентрации тяжелых металлов в растениях и за счет проявления эффекта «биологического разбавления». Так, даже при увеличении подвижности кадмия на 18-40% и свинца на 8-10%, как это было при внесении минеральных удобрений в одном из опытов (Н.А.Черных и др., 1995), увеличение урожайности в 1,5-2 раза привело к снижению концентрации тяжелых металлов в растениях.

Кроме этого, минеральные удобрения способствуют воспроизводству органического вещества почвы, увеличению ее биологической активности, росту микробной биомассы и т.д., что опосредованно способствует улучшению экологического состояния почв.

В целом, данные о роли удобрений в определении характера поведения тяжелых металлов в почве вряд ли могут использоваться при прове-

дении рекультивации загрязненных почв, однако их необходимо брать в расчет при прогнозе экологического состояния почвенно-биотического комплекса.

5.1.6. Фитомелиорация

Фитомелиорацию в настоящее время рассматривают как один из наиболее перспективных способов реабилитации загрязненных тяжелыми металлами почв. Данный прием основан на интенсивном выращивании специально подобранных культур, обладающих способностью концентрирования в своей биомассе токсичных элементов и последующем ее удалении (Стратегия..., 2002).

При восстановлении (рекультивации) загрязненных земель методом фитомелиорации (или фитоэкстракции) выделяют несколько этапов.

Первый этап связан с оценкой степени загрязнения территории и выявления приоритетного загрязнителя. При этом особое внимание уделяется содержанию подвижных форм элементов. Целесообразность этого этапа связана с тем, что при относительно низкой концентрации токсичных элементов в почве для ее восстановления достаточно мероприятий по ограничению их подвижности (известкование, внесение сорбентов и др.), без применения фитомелиоративных мероприятий. С другой стороны, при очень высокой концентрации в почве токсичных элементов использование растений-фитоэкстракторов также не планируется, но уже по другой причине – фитотоксичность среды не позволит создать приемлемые условия для выращивания растений и, тем более, не даст возможности получить высокую биомассу.

На втором этапе производится подбор культур, способных к экстракции веществ, загрязняющих данную конкретную почву. При этом основными критериями выбора являются высокая степень аккумуляции токсичных элементов в растениях, возможность получения больших объемов биомассы при минимальных затратах на ее выращивание и районирование культур к конкретным почвенно-климатическим условиям мелиорируемой территории.

По степени аккумуляции металлов в биомассе предложено выбирать растения, накапливающие более 1% содержания металлов или в 100 раз больше, чем обычно обнаруживают в растениях (Summary report ..., 1994; Salt P. et al., 1998).

Установлены следующие закономерности по накоплению металлов растениями (Стратегия ..., 2002):

- по кадмию (Cd)

люпин>вика>клевер>редис>кукуруза>овес>ячмень>озимая пшеница;

- по свинцу (Pb)

люпин>клевер>вика>редис>кукуруза>овес>озимая пшеница>ячмень;

- по цинку (Zn)

клевер>вика>люпин>редис>кукуруза>овес>озимая пшеница>ячмень;

- по меди (Cu)

клевер>вика>люпин>редис>кукуруза>овес>ячмень>озимая пшеница.

Кроме того, в качестве гипераккумуляторов предлагается к использованию ряд дикорастущих видов: горчица сарептская и белая, пырей, ива прутовидная, ярутка синеватая, рапс и другие. В то же время указывается, что в связи с различной эффективностью отдельных видов по извлечению металлов из почвы, целесообразно использование смеси видов.

Третьим этапом является разработка системы культивирования растений-фитоэкстракторов. При этом основное внимание уделяется поиску эффекторов фитоэкстракции – веществ, усиливающих подвижность извлекаемых элементов с целью ускорению процесса фитомелиорации. В противном случае он может затянуться на десятки и сотни лет, в то время как данная технология считается эффективной, если на восстановление загрязненной территории затрачивается не более 5-10 лет.

В качестве эффекторов предложено использование хелатообразующих агентов (ЭДТА, ДДДА, ДТПА и др.), эффективность которых в конкретных условиях предварительно оценивается в вегетационных опытах (Huang J.W. et al., 1997). В некоторых случаях экстракции способствует сочетание хелатообразующих агентов с обработкой растений гербицидами или регуляторами роста растений (Галиулин Р.В., Галиулина Р.А., 2003).

Последним этапом работ является уборка и утилизация полученной биомассы. В качестве основного приема по утилизации предлагается ее

использование в качестве биотоплива или для рекуперации из нее цветных металлов, либо складирование на специальных свалках (Галиулин Р.В., Галиулина Р.А., 2003). В то же время в этих рекомендациях недостаточное внимание уделяется загрязнению воздушной среды, связанному со сжиганием (выбросы окислов углерода, азота, серы, других загрязнителей), технологическим трудностям высушивания материала и другим проблемам.

В целом фитомелиорация может считаться достаточно перспективным методом очистки загрязненных металлами земель, причем как сельскохозяйственных, так и городских. В то же время необходима всесторонняя апробация методики на практике, так как применение фитоэкстракции может быть ограничено и пределами толерантности растений.

5.1.7. Промывка почв

Для сильнозагрязненных почв применяется метод удаления тяжелых металлов из корнеобитаемого слоя. Этот метод принципиально отличается от рассмотренных выше, так как основан не на закреплении токсичных элементов (как все предыдущие), а на выводе металлов за пределы пахотного слоя в составе неких растворов. Однако удаление тяжелых металлов из почвы путем промывки различными реагентами имеет ряд негативных сторон. Во-первых, металлы из верхних горизонтов попадают в грунтовые воды и загрязняют их. Во-вторых, вместе с ионами тяжелых металлов из корнеобитаемого слоя удаляются и необходимые растениям элементы питания. Кроме того, сами реактивы могут обладать определенным фитотоксическим воздействием и ухудшать свойства почв.

В качестве реагентов для промывки загрязненных почв предлагается использовать растворимые соли железа, в частности FeCl_3 (Водяницкий Ю.Н., 1985), т.к. железо обладает сравнительно небольшой фитотоксичностью и достаточно активно вытесняет из почвы катионы тяжелых металлов. Кроме этого, при внесении солей железа возможно улучшение физических свойств почв за счет увеличения структурности почвы: агрегирование происходит в результате склеивания минеральных частиц железогуматными комплексными соединениями.

После промывания почвы с целью снижения содержания тяжелых металлов в ней производится комплексное окультуривание почв: извест-

кование, внесение минеральных и органических удобрений, что позволит компенсировать потери биогенных элементов при промывке.

5.1.8. Удаление загрязненного слоя

В некоторых случаях загрязнение почвенного покрова достигает уровня, при котором ограничение подвижности металлов ранее рассмотренными способами недостаточно эффективно, а удаление токсикантов с помощью промывки или фитоэкстракции требует значительных материальных ресурсов и времени.

В этих случаях необходимо прибегать к механическому удалению загрязненного слоя, размещению его на специально отведенных площадках (полигоны, санкционированные свалки) и завозу чистого грунта (почвы). Это мероприятие довольно дорогостоящее и используется только в самых крайних случаях.

В качестве резюме следует отметить, что эффективность рассмотренных мероприятий (известкования, внесения органических и минеральных удобрений, природных или искусственных сорбентов и т.д.) может оказаться недостаточной в конкретных условиях. В таком случае целесообразно будет применение комплекса мероприятий, направленных на достижение поставленной цели (например, сочетание известкования с внесением органических и минеральных удобрений, или известкования и внесения цеолитов и др.).

При этом сочетание различных приемов может стать значительно эффективнее, прежде всего, из-за комплексности воздействия: удобрения, например, будут способствовать снижению токсического эффекта тяжелых металлов для растений и образованию малоподвижных органо-минеральных комплексов, а известь увеличит емкость поглощения почвы, стимулирует образование нерастворимых солей и будет способствовать увеличению прочности органо-минеральных комплексов.

5.2. Система мероприятий, проводимых на почвах, загрязненных тяжелыми металлами

В настоящее время не существует стандартной системы мероприятий по ликвидации загрязнения тяжелыми металлами, что обусловлено, прежде всего, большим разнообразием почвенно-климатических условий на территории страны. В связи с этим разработка мероприятий по детоксикации тяжелых металлов в почвах является одной из приоритетных тем в научных исследованиях, хотя полученные результаты довольно противоречивы и разрозненны. В связи с этим предлагающиеся разработки имеют рекомендательный характер, открыты для корректировки в зависимости от имеющихся конкретных условий и пока представляют собою практически общую схему мероприятий.

Разработка системы мероприятий начинается с определения степени загрязнения территории (табл.10). Затем для каждой категории загрязненных почв предлагаются определенные мероприятия (табл. 11,12).

Таблица 10

Классификация почв по содержанию и степени загрязнения тяжелыми металлами (мг/кг воздушно-сухой почвы, общее содержание для почв с кислой и слабокислой реакцией) (Обухов, Ефремова, 1991)

Уровни содержания и загрязнения	Свинец	Кадмий	Цинк	Медь	Никель	Ртуть
<u>Содержание:</u>						
очень низкое	<5	<0,05	<15	<5	<10	<0,05
низкое	5-10	0,05-0,10	15-30	5-15	10-20	0,05-0,10
среднее	10-35	0,10-0,25	30-70	15-50	20-50	0,10-0,25
повышенное	35-70	0,25-0,50	70-100	50-80	50-70	0,25-0,50
высокое	70-100	0,50-1,00	100-150	80-100	70-100	0,50-1,00
оч. высокое	100-150	1-2	150-200	100-150	100-150	1-2
<u>Загрязнение:</u>						
низкое	100-150	1-2	150-200	100-150	100-150	1-2
среднее	150-500	2-5	200-500	150-250	150-300	2-5
высокое	500-1000	5-10	500-1000	250-500	300-600	5-10
оч. высокое	>1000	>10	>1000	>500	>600	>10

**Мероприятия по использованию почв
в зависимости от их загрязнения тяжелыми металлами**

Уровень содержания и загрязнения	Мероприятия
<u>Содержание:</u> очень низкое, низкое	Для биологически важных элементов (цинк, медь и др.) необходимы микроудобрения или добавки в корма в зависимости от содержания подвижных форм соединений элементов в почвах и содержании их в продукции
среднее	Не требуются
повышенное	Устранение влияния источника загрязнения и периодический контроль почв и продукции
высокое	Обязательное устранение влияния источника загрязнения, постоянный контроль содержания тяжелых металлов в почвах и продукции
оч. высокое (низкий уровень загрязнения)	Подбор сельскохозяйственных культур, не накапливающих тяжелые металлы, комплекс агротехнических мер по уменьшению поступления тяжелых металлов в продукцию (известкование, применение органических и минеральных удобрений); исключить выращивание зеленных культур и овощей
<u>Загрязнение:</u> среднее	Выращивание культур, не накапливающих тяжелые металлы (зерновые на зерно, семенники трав, технические культуры, саженца плодовых и ягодных культур, цветоводство) с обязательным применением комплекса агротехнических мер по снижению поступления тяжелых металлов в продукцию
высокое, оч. высокое	Исключить выращивание культур для продовольственных целей. Необходимы дополнительные разработки по рекультивации почв.

Таблица 12

**Схема оценки сельскохозяйственных земель
по степени загрязнения химическими веществами**

Категория почв по степени загрязнения	Характеристика загрязненности почв	Возможное использование	Необходимые мероприятия
1	2	3	4
Допустимое загрязнение	Содержание химических веществ в почве превышает фоновое, но не выше ПДК	Использование под любые культуры	Снижение уровня воздействия источников загрязнения почв. Осуществление мероприятий по снижению доступности токсикантов для растений (известкование, внесение органических удобрений и т.п.)
Умеренно опасное загрязнение	Содержание химических веществ в почвах превышает ПДК при лимитирующем общесанитарном, миграционно водном и миграционно воздушном показателях вредности, но ниже ПДК по транслокационному показателю	Использование под любые культуры при условии контроля за качеством сельскохозяйственной продукции	Мероприятия, аналогичные категории 1. При наличии веществ с лимитирующим миграционным водным или миграционным воздушным показателями проводят контроль за содержанием этих веществ в рабочей зоне сельскохозяйственного производства, в поверхностных и подземных водах

1	2	3	4
Высоко опасное загрязнение	Содержание химических веществ в почвах превышает ПДК при лимитирующем транслокационном показателе	Использование под технические культуры без получения на них продуктов питания и кормов, в которых возможно содержание химических веществ выше ПДК. Использование под сельскохозяйственные культуры ограничено за счет растений – концентраторов химических веществ	Кроме мероприятий, указанных для категории 1, обязателен контроль за содержанием токсикантов в растениях, используемых в качестве продуктов питания и кормов. Ограничение использования зеленой массы на корм скоту за счет растений – концентраторов химических веществ
Чрезвычайно опасное загрязнение	Содержание химических веществ в почвах превышает ПДК по всем показателям	Исключение из сельскохозяйственного пользования	Мероприятия по снижению уровня загрязнения и связыванию токсикантов в почвах. Контроль за содержанием токсикантов в рабочей зоне сельскохозяйственного производства, в поверхностных и подземных водах

В целом земли разделяют на незагрязненные и загрязненные. В рамках незагрязненных выделяют 6 категорий земель. Градации деления при этом совпадают со степенями обеспеченности почв микроэлементами (содержание очень низкое, низкое, среднее, повышенное, высокое, очень высокое). Это имеет смысл, поскольку большинство элементов, относимых к тяжелым металлам, в небольших количествах необходимы растениям и недостаток их для растений не менее токсичен, чем избыток. Разуме-

ется, что для элементов, которые не имеют биологического значения (ртуть, кадмий, свинец), разбивка незагрязненных почв на градации условна. В рамках загрязненных почв выделяют 4 категории земель (загрязнение низкое – по абсолютному значению совпадает с очень высоким содержанием на незагрязненных землях, среднее, высокое, очень высокое).

В Госкомприроды (1990) была принята система оценки загрязненных почв с рекомендациями по их использованию (табл.12). Загрязненные земли были разбиты на 4 категории, причем в качестве критериев загрязнения было взято сравнение с фоновым значением и соответствие ПДК по различным показателям вредности (общесанитарному, миграционному водному, миграционному воздушному, транслокационному).

Завершая раздел, можно констатировать, что обе вышеприведенные схемы позволяют наметить только общие направления землепользования на загрязненных тяжелыми металлами территориях. Более точный план проведения системы мероприятий, включающий в себя принятие решения о возможности определенного вида землепользования, о выборе культуры для фитомелирации или для дальнейшего возделывания с целью получения товарного урожая, агротехнике (выбор агротехнического приема или их комплекса – известкование, внесение органических и минеральных удобрений, сорбентов, сроков и норм внесения химических агромелиорантов и т.д.), составляется специалистом агроэкологом в зависимости от особенностей местных условий.

При необходимости проводят специальные агроэкологические исследования по испытанию и сравнению агротехнических приемов.

Глава 6. НОРМИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

Проблема нормирования загрязняющих веществ (и тяжелых металлов, в частности) в течение последних нескольких десятилетий выдвинулась в число основных общемировых проблем. Это связано с широким распространением токсичных концентраций тяжелых металлов в объектах окружающей среды, а также с широким спектром оказываемых ими неблагоприятных эффектов.

Определяющее значение для практического контроля имеет установление санитарно-гигиенических нормативов, цель которых состоит в оценке качества объектов окружающей среды по отношению к влиянию на здоровье человека. Согласно существующему определению, ***предельно допустимая концентрация химического соединения в окружающей среде*** – это такая концентрация, при воздействии которой на организм человека, периодически или в течение всей жизни, прямо или опосредованно через экологические системы, а также через возможный экономический ущерб, не возникает соматических или психических заболеваний (в том числе скрытых или временно компенсированных) или изменений состояния здоровья, выходящих за пределы приспособительных физиологических реакций, обнаруживаемых современными методами сразу или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений.

В качестве санитарно-гигиенических нормативов содержания вредных веществ в природных средах в нашей стране применяется экспериментально установленное значение ПДК. Однако, поскольку общее количество токсичных химических элементов и соединений велико, наш уровень знаний о процессах их миграции, трансформации и аккумуляции в природных средах недостаточно высок, в связи с чем установление ПДК не всегда возможно. В таких случаях в целях нормирования применяются временные ориентировочные расчетные показатели (ориентировочно безопасный уровень воздействия – ОБУВ, ориентировочно допустимый уровень – ОДУ, ориентировочно допустимая концентрация – ОДК и т.п.).

В настоящее время предпринимаются попытки преодоления антропоцентризма системы гигиенического нормирования за счет учета при

оценке опасности токсичных веществ экологических факторов. Наряду с гигиеническими ПДК, разрабатываются ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения, нормируется химический состав ирригационных вод, содержание вредных веществ в кормах; устанавливаются ПДК химических соединений в сточных водах, подаваемых на сооружения по биологической очистке. Разработан ряд нормативов содержания токсичных веществ в воздухе особо охраняемых природных территорий. Предложены ПДК, предназначенные для защиты древесных растений. Однако до настоящего времени гигиенические ПДК остаются пока ведущим критерием качества окружающей среды и используются для оценки опасности экологической обстановки, расчета предельно допустимых выбросов и сбросов, установления связи загрязнения окружающей среды с риском нарушения здоровья человека.

6.1. Обзор существующих методов оценки степени загрязнения почв

Нормирование тяжелых металлов в почве принципиально отличается от нормирования загрязняющих веществ в других средах. Это связано с тем, что непосредственно из почвы загрязняющие вещества в организм человека практически не поступают. Однако металлы могут поступать в организм через контактирующие с почвой среды: воду, воздух, сельскохозяйственную продукцию. В связи с этим при нормировании металлов особое внимание уделяется тем элементам, которые отличаются высокой миграционной способностью. Приоритетными процессами, которые исследуются в процессе нормирования, являются переход токсикантов из почвы в растения, воздух и воду. Следует отметить, что в мировой практике разработка ПДК для почв была начата впервые именно в России в семидесятых годах прошлого века (Импактное загрязнение... , 1986).

Нормирование тяжелых металлов в почве основано на следующих принципах.

- 1. Установление норматива основывается на данных, полученных в экстремальных почвенно-климатических условиях, при которых миграция металлов в контактирующие с почвой среды максимальна.*

Данный принцип реализуется путем проведения эксперимента в песчаной культуре, которая моделирует условия, когда почва обладает минимальной буферной способностью, а металлы обладают наибольшей подвижностью. Значение норматива, получаемого в данном эксперименте, получается довольно жестким и отличающимся от результатов, полученных в опытах с естественными почвами.

Так, например, по результатам исследований с песчаными культурами была предложена ПДК свинца в почве, равная 30 мг/кг. В то же время в опытах с почвенными культурами содержание металла в тест-растениях не превышало допустимого значения при содержании свинца в почве 100-200 мг/кг и выше. Такое различие между условиями эксперимента в песчаной культуре и в реальной почве предложено считать запасом прочности норматива.

2. Гигиенические нормативы устанавливаются с учетом лимитирующих показателей вредности:

- общесанитарного (влияние токсикантов на процессы самоочищения в почве и на почвенный микробоценоз);
- миграционного водного (концентрация вредного вещества в почве, при которой в контактирующей с почвой воде его содержание достигает ПДК);
- миграционного воздушного (концентрация вредного вещества в почве, при которой его содержание в приземной атмосфере достигает ПДК);
- органолептического (влияние на изменение запаха, привкуса, пищевой ценности фитотест-растений, а также запаха атмосферного воздуха, вкуса, цвета и запаха воды);
- фитоаккумуляционного (переход и накопление в растениях);
- санитарно-токсикологического (учет возможности поступления веществ, содержащихся в почве, в организм человека одновременно несколькими путями: с пылью, воздухом, питьевой водой, продуктами питания и т.д.).

В качестве норматива используется лимитирующий показатель вредности. Так, например, ПДК мышьяка и ртути в почве определено по

фитоаккумуляционному (транслокационному) показателю вредности; свинца, кобальта, меди – по общесанитарному показателю.

3. Установление норматива производится с учетом миграционной способности металлов: отдельные нормативы устанавливаются для валового содержания металлов в почве и для их подвижных форм.
4. При принятой норме загрязнения почв токсичные вещества, перемещающиеся по пищевым цепочкам, не должны отрицательно влиять на здоровье человека.

Таким образом, **ПДК экзогенного химического вещества в почве** – это максимальное его количество (в мг/кг пахотного слоя абсолютно сухой почвы), установленное в экстремальных почвенно-климатических условиях, которое гарантирует отсутствие отрицательного (прямого или опосредованного через контактирующие с почвой среды) воздействия на здоровье человека, его потомство и санитарные условия жизни.

При оценке экологического состояния почв превышение значения ПДК может рассматриваться в качестве показателя степени их химической деградации. При этом степень загрязнения почвы определяется как отношение содержания загрязняющего вещества в почве к величине его ПДК. Величина данного отношения является основанием для присвоения конкретной почве балла деградации по 5-балльной шкале.

Таблица 13

Критерии для оценки степени химической деградации почвы по степени загрязнения ее тяжелыми металлами (Снакин В.В. и др., 1992)

Показатель	Степень деградации				
	0	1	2	3	4
<i>Степень загрязнения</i> (превышение величины ПДК, кратность)					
I группа токсичности	< 1	1-2,0	2,1-3,0	3,1-5	> 5
II группа токсичности	< 1	1-3,0	3,0-5,0	5,1-10	> 20
III группа токсичности	< 1	1-5,0	5,1-20	21-100	> 100

Показатель степени загрязнения почвы дифференцирован в соответствии со степенью токсичности анализируемого вещества. Например, для

недеградированных почв показатель степени загрязнения меньше 1,0 независимо от группы токсичности. Однако для крайней степени деградации он должен быть превышен в 5 раз по веществам 1-й группы, в 20 раз - для 2-ой группы и в 100 - для 3-ей группы токсичности.

Однако в методике определения ПДК имеется ряд существенных недостатков. Несмотря на то, что система нормирования содержания тяжелых металлов в почве имеет большое прикладное значение, многие исследователи сходятся во мнении, что в научно-методическом плане данная проблема разработана крайне слабо (Гончарук Е.И., Сидоренко Г.И., 1986; Ильин В.Б., 1995; Ильин Б.Ф., 1997; Черных Н.А. и др., 1999).

Рассмотрим подробнее основные проблемы, связанные с использованием имеющихся нормативов.

1). Прежде всего, в настоящее время нет единых подходов к разработке ПДК тяжелых металлов в почве, недостаточно разработаны критерии, которые можно было бы взять за основу при определении данного норматива. В результате утвержденные уровни ПДК не отвечают современным требованиям (Закруткин В.Е. и др., 1995; Лукин С.В. и др., 2002).

Так, природоохранное законодательство, действующее в России, предусматривает санитарно-гигиеническое нормирование. Цель этого нормирования заключается в минимизации негативного воздействия загрязнения на здоровье человека, а главный критерий – миграция токсиантов по пищевой цепи, поступление в продукты питания и организм человека. В результате практически не учитывается ущерб, который загрязнение наносит другим компонентам экосистемы. Подобная система нормирования изначально не может обеспечить сохранность экосистем (Биогеохимические основы ... , 1993; Воробейчик Е.М. и др., 1994; Соколов М.С., 1995).

2). ПДК в почвах разрабатываются без учета многообразия почв, в частности, их буферных свойств. Между тем, почвы различаются по природному элементному составу (фон), имеют неодинаковую способность к инактивации тяжелых металлов, неодинаковые адаптационные возможности микробного комплекса и т. д. Система единых национальных нормативов уже давно подвергается справедливой критике. По мнению ряда ученых, экстраполяция единых величин ПДК на все территории без учета

региональных особенностей представляется несостоятельной (Ильин В.Б., 1995; Хаустов А.П., Редина М.М., 1999; Мусихина Т.А., 2001).

В результате возникают ситуации, когда фоновое содержание металлов в почве, обусловленное их концентрацией в материнской породе и условиями почвообразования, превышает действующие ПДК. Так, исследованиями О.Г. Назаренко и Т.М. Минкиной (1994), проведенными в Ростовской области, установлено, что фоновые концентрации свинца в почвах региона варьируют от 20 до 35 мг/кг, зачастую превышая установленную ПДК (32 мг/кг). Фоновое содержание мышьяка в почвах этой области составляет 14-18 мг/кг, что значительно превышает норму содержания элемента, установленную на уровне 10 мг/кг. Если же применить рекомендуемую ПДК ванадия, равную 150 мг/кг, то окажется, что большая часть юга России загрязнена этим элементом. Подобная ситуация сложилась и с хромом. Пределы колебаний его содержания составляют 48-150 мг/кг, что превышает не только отечественные (50 мг/кг), но и зарубежные ПДК (100 мг/кг).

В последнее десятилетие указанный недостаток использования ПДК для почв частично компенсируется введением ОДК. Они рассчитаны для шести тяжелых металлов и имеют по три численных значения для различных почвенных условий, что делает их применение более обоснованным и гибким. Однако перечень природных условий, при которых они применимы, не исчерпывает разнообразие свойств почв не только России, но даже юга ее европейской части.

3). Использование ПДК проблематично при наличии почв, загрязненных двумя и более элементами, что особенно актуально для сельскохозяйственных угодий, находящихся в городской черте. Именно эти почвы, расположенные в непосредственной близости к промышленным предприятиям, имеют в своем составе повышенные концентрации таких элементов, как Pb, Cd, Zn, Hg, Cu, Ni, Cr и др. Набор этих элементов, даже если их концентрации близки к уровню ПДК, но не превышают его, может отрицательно действовать на здоровье человека и состояние растений, что обусловлено, во-первых, сложением отрицательного физиологического воздействия, а во вторых, синергическим взаимодействием элементов. Результирующее влияние зависит от чувствительности организмов (общей и

поэлементной), почвенных условий, химической формы соединений и других факторов, но определяющими являются набор металлов и их пропорции.

4). Использование в экологических исследованиях только значений ПДК не позволяет реально оценить степень загрязнения территории. Для этого, помимо ПДК, необходимо принимать во внимание фоновое (то есть, характерное для данного типа почв в условиях отсутствия антропогенного привноса вещества) содержание элемента в почвах.

5). Вызывает сомнение полнота перечня показателей, на основе которого делается заключение о степени загрязнения почв тяжелыми металлами. Так, при оценке загрязнения почв указанными токсикантами, как правило, определяют их валовое содержание (Руководящий документ ... , 1990) и, реже, содержание подвижных форм (аммонийно-ацетатный буфер с pH 4,8) (Руководящий документ ... , 1991). Ряд исследователей отмечает, что этого недостаточно. По их мнению, необходимо учитывать и другие формы соединений металлов, поскольку именно этим определяется степень их опасности. Для более объективной оценки степени загрязнения почв предлагается использовать метод последовательных экстракций, который позволяет определить следующие формы: легкорастворимые, связанные с органическим веществом и карбонатами, с амфотерными гидроксидами и оксидами железа и марганца, входящих в состав глинистых минералов. Такой подход позволяет охарактеризовать процессы миграции и аккумуляции металлов в ландшафтах, изучить механизмы почвенно-геохимических процессов, дать рекомендации по обоснованию мероприятий в целях рационального использования и охраны почв, раскрыть причину инактивирующего свойства почвы, выявить механизмы ее функционирования в условиях техногенного прессинга (Соловьев Г.А., 1989; Фатеев А.И., Самохвалова В.Л., 2002). Однако нормативов на содержание указанных форм тяжелых металлов в почве не существует. Более того, широкое применение подобного подхода при почвенно-экологическом мониторинге сделает его значительно дороже.

В связи с указанными проблемами применения системы ПДК ряд исследователей рекомендует включать в программу мониторинга дополнительные показатели, отражающие совокупное воздействие токсикантов

на биологические объекты с выделением реакции животных, растений и микроорганизмов. В общем случае этот метод получил название **биотестирования**. Он позволяет существенно дополнить полученную с помощью общепринятых аналитических методов оценку складывающийся в агроэкосистеме ситуации. Реакция тест-организмов отражает совокупное (интегральное) воздействие поллютантов на биологические системы.

В качестве одного из таких критериев реакции почвы на загрязнение тяжелыми металлами можно использовать **чувствительность почвенной биоты** (Самойлова Т.С., 1985; Гузеев В.С., Левин С.В., 1991), а наиболее перспективным является использование показетлей ферментативной активности. Исследования Н.Ю. Гармаш и др. (2002) позволили расположить ферменты по их чувствительности на высокие концентрации цинка, свинца и кадмия в следующей (убывающей) последовательности: в вариантах с одним элементом – уреазы, инвертазы, каталазы, фосфатазы; в вариантах с тремя элементами – уреазы, каталазы, инвертазы, фосфатазы. В результате ими был сделан вывод о возможности применения активности уреазы в качестве диагностического показателя загрязнения почв тяжелыми металлами. Однако на основе имеющейся ныне информационной базы вряд ли возможно количественно связать уровень активности фермента в почве и степень опасности загрязнения тяжелыми металлами.

Кроме рассмотренных показателей, для оценки загрязнения почв тяжелыми металлами в настоящее время используют показатели, полученные на основе соотнесения фактических и фоновых концентраций: **коэффициент техногенной концентрации элемента (K_c)** и **суммарный коэффициент техногенного загрязнения (Z_c)** (Геохимия окружающей ... , 1990), а также соотнесения с природными кларками.

Коэффициент техногенной концентрации элемента (K_c) рассчитывается следующим образом:

$$K_c = K_{\text{общ.}} / K_{\text{фон}}, \quad \text{где}$$

$K_{\text{общ.}}$ - содержание элемента в исследуемой почве;

$K_{\text{фон}}$ - содержание элемента в фоновой почве.

При загрязнении почвы двумя и более элементами, производится расчет **суммарного показателя загрязнения (Z_c)**:

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_c - (n-i), \quad \text{где}$$

K_c - коэффициенты техногенной концентрации, превышающие 1;

n - число элементов с $K_c > 1$.

При этом уровень загрязнения считается низким, если Z_c находится в пределах 0-16; средним (умеренно опасным), если $Z_c = 16-32$; высоким (опасным), если $Z_c = 32-128$; очень высоким (чрезвычайно опасным), если $Z_c > 128$.

Данный показатель при использовании его для оценки воздействия предприятия на окружающую среду является, на наш взгляд, более информативным, чем ПДК, так как отражает относительную динамику рассматриваемых показателей и, отчасти, учитывает их совместное воздействие.

В то же время, использование суммарного коэффициента техногенного загрязнения, так же, как и система ПДК, имеет ряд ограничений:

- при расчете данного показателя не учитывается различная степень токсичности элементов, что может привести или к недооценке степени экологической напряженности (если почва загрязнена элементами с очень высокой токсичностью), или к переоценке (если в составе загрязнения преобладают менее токсичные элементы). Так, предположим, на гипотетической почве № 1 наблюдается пятикратное превышение фоновой концентрации по кадмию и пятикратное – по свинцу. Суммарный коэффициент техногенного загрязнения составляет при этом 9 единиц. На почве № 2 отмечается пятикратное превышение фона по меди и марганцу. В этом случае Z_c также будет равен 9. То есть, в двух неравнозначных по степени опасности случаях суммарный коэффициент техногенного загрязнения получился одинаковым. Между тем совершенно очевидно, что на почве № 1 загрязнение гораздо более опасно, чем на почве № 2;
- в случае, если территория загрязнена преимущественно одним или двумя элементами, суммарный показатель загрязнения не отражает реальной напряженности экологической ситуации. Так, согласно вышеприведенной шкале, при наличии в почве избыточной концентрации кадмия (и содержании остальных элементов на уровне, близком к

фоновому) уровень загрязнения будет считаться низким даже в том случае, если фоновое содержание элемента превышено в 15 раз и достигнет значения 5- 10 мг/кг почвы, что значительно превышает уровень ПДК и представляет опасность для здоровья населения.

В связи с этим коэффициент техногенного загрязнения может использоваться при оценке общего геохимического воздействия техногенных процессов на ландшафты, однако попытки найти корреляцию между полученным коэффициентом и экологическим состоянием почв, а также состоянием здоровья населения, выглядят недостаточно обоснованными.

Следует учитывать, что предлагаемый приведенный коэффициент концентрации, также как и суммарный коэффициент техногенного загрязнения, неприменим для соединений, которые в фоновых почвах вообще не присутствуют (нефть и нефтепродукты, бенз(а)пирен, остаточные количества пестицидов и т. д.). Для оценки загрязненности этими веществами следует пользоваться системой соотнесения фактической концентрации загрязнителя с ПДК. Для устранения ряда недостатков, присущим выше-названным системам оценки состояния почвенного покрова, необходимо при расчете совокупного действия элементов учесть степень токсичности каждого элемента, что можно достичь введением в формулу показателя относительной опасности вещества. В ряде нормативных документов в качестве такого показателя значимости рекомендуют использовать величину, обратную ПДК (ОДК) элемента. Ее, например, широко используют при определении базовых нормативов платы за выбросы и сбросы загрязняющих веществ, а также в ряде других случаев.

Интегральный показатель (*приведенный суммарный коэффициент концентрации*), учитывающий информацию о содержании в почве токсичных элементов, их фоновом значении и санитарно-гигиенических нормативах, может рассчитываться по следующей формуле:

$$D = \sum_{i=1}^n [(C_i/C_{i \text{ фон}}) \times K_i]$$

где D – приведенный суммарный коэффициент концентрации;

C_i – фактическая концентрация i-того элемента;

$C_{i \text{ фон}}$ – фоновая концентрация i-того элемента;

n – количество загрязнителей;

K_i – коэффициент относительной опасности i -того элемента, обратно пропорциональный ПДК (ОДК), то есть $1/\text{ПДК}$.

При этом принимается: если содержание элемента или соединения равно или ниже фонового, отношение $C_i/C_{i \text{ фон}}$ следует считать равным единице.

Для удобства использования полученный по последней формуле результат следует перевести в закрытую 100-бальную шкалу. Для этого приведенный суммарный коэффициент концентрации необходимо соотнести с неким идеальным коэффициентом, соответствующим незагрязненной почве (т.е. почве, имеющей оценку 100 баллов). Поскольку концентрация элементов в незагрязненной почве будет равна или ниже фоновой, суммарный коэффициент концентрации для такой (незагрязненной или фоновой) почвы будет рассчитываться по формуле:

$$D_{\text{фон}} = \sum_{i=1}^n K_i$$

где $D_{\text{фон}}$ – приведенный суммарный коэффициент концентрации для фоновой почвы (оценочный балл равен 100);

n – количество загрязнителей;

K_i – коэффициент относительной опасности i -того элемента.

Тогда **интегральный оценочный балл загрязнения почвы** будет определяться следующим образом:

$$B = D_{\text{фон}} \times 100 / D$$

где B – интегральный оценочный балл (от 0 до 100 баллов);

$D_{\text{фон}}$ – приведенный суммарный коэффициент концентрации для фоновой почвы (оценочный балл равен 100);

D – приведенный суммарный коэффициент концентрации.

Таким образом, преимуществом предложенного интегрального показателя по сравнению с рассмотренным выше суммарным коэффициентом техногенного загрязнения является учет значимости отдельных элементов

и представление конечного результата оценки в стандартной форме, используемой при бонитировке почв.

Следует отметить, что значение предлагаемого показателя зависит от количества определяемых элементов, поэтому для обеспечения сравнимости результатов необходимо разработать единый перечень элементов и соединений, соблюдаемый при проведении подобных исследований.

При определении набора учитываемых в расчетах элементов и соединений целесообразно учитывать геохимические особенности территории и вводить перечень токсикантов специально для отдельных регионов. В связи с этим можно использовать так называемый **индекс приоритетности элемента или соединения**, который используется при определении перечня компонентов для экологического мониторинга атмосферного воздуха:

$$f_n = (C_i / \text{ПДК}_i) / (C_j / \text{ПДК}_j)$$

где f_n – индекс приоритетности элемента;

C_i – средняя концентрация i -го компонента;

C_j – средняя концентрация j -го компонента.

Если индекс имеет значение выше единицы, то при включении в программу мониторинга компонент i имеет предпочтение перед компонентом j .

Кроме этого, результаты оценки в значительной степени определяются величиной фоновых концентраций элементов и соединений, поэтому очень важно корректно подобрать фоновую почву.

Прежде всего, в качестве фоновых концентраций содержания тяжелых металлов в почве можно использовать рекомендуемые нормативными документами фоновые значения. Используются также кларковые значения и обобщенные данные исследований. Однако названные показатели не учитывают геохимические особенности провинции и, тем более, локальные особенности почвенного покрова. В связи с этим их использование для определения интегральных показателей загрязнения (Z_c , D) оправдано лишь в случае отсутствия других данных.

Более приемлемым является использование фоновых значений, установленных в условиях конкретного региона (региональный фон). В то же время почвы и природные условия конкретного района могут существен-

но отличаться от среднестатистических региональных почв, особенно в условиях средней полосы России, где имеет место большая пестрота почвенного покрова. В связи с этим в ряде случаев более предпочтительным является использование в качестве фоновых отдельных участков, расположенных на территории данного района (местный фон). При этом выбираются участки, подвергавшиеся минимальному воздействию.

Наиболее адекватным методом оценки фонового значения является статистический анализ представительной выборки (Алексеев В.А., 2000).

В практической работе очень часто имеются примеры определения фоновой концентрации элементов по химическому составу почв одного участка, выбранного в качестве фонового. При этом очевидна ошибочность данного подхода, поскольку результаты, полученные на одном участке, не могут быть репрезентативными даже для небольшой территории. Распространение подобного подхода на большую территорию связано со значительными материальными затратами, необходимыми для проведения полноценного исследования. В результате, таким образом, фон устанавливается без учета пространственной вариабельности распределения металлов в ландшафте, отражение которой может быть обеспечено только при достаточно большой и статистически обоснованной выборке результатов анализов проб.

Несоблюдение этого требования ведет к серьезным ошибкам при оценке реального уровня загрязнения, в качестве которых можно назвать следующие:

- использование в качестве фонового значения случайной даты с низким содержанием элемента ведет к завышению показателей, рассчитываемых на основе отношения фактической концентрации элемента к фоновой и, соответственно, к переоценке реальной опасности загрязнения; при использовании случайной даты с высоким значением, напротив, возможна недооценка загрязнения территории;
- при обновлении фонового результата, что делается достаточно часто, фоновая проба, как правило, отбирается уже с другого участка, для которого характерны несколько иные показатели состояния почв (гранулометрический состав, содержание гумуса, физико-

химические и другие показатели), что влияет на поглотительную способность почв. Очевидно, что при этом фоновое содержание будет уже иным и это изменение абсолютно необоснованно отразится на ранее полученных оценках состояния почв: сложится ложное представление о динамике ранее рассмотренных коэффициентов концентрации металлов в почвах.

В качестве примера можно рассмотреть результаты определения фонового содержания тяжелых металлов для оценки экологического состояния почв г.Н. Новгорода. Фоновым участком в этом случае явилась территория Стригинского бора, характеризующегося общностью ландшафта и исходного почвенного покрова с исследуемыми почвами (табл. 14).

Таблица 14

Фоновые концентрации тяжелых металлов в почвах Стригинского бора,
Нижегородская область, мг/кг

Pb		Cu		Zn		Ni		Cr	
min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
3,7	8,5	1,2	3,6	1,7	17,6	1,4	7,0	2,0	6,0

Данные таблицы свидетельствуют, что на территории, используемой для установления фонового значения, содержание ТМ варьирует в весьма широких пределах. Так, например, максимальное содержание цинка превышает минимальное более чем на порядок. В такой ситуации, в случае использования данных только по одной площадке, фоновые концентрации могут быть различны в зависимости от места отбора пробы. Безусловно, что подобные «Фоновые» значения не дадут объективной характеристики геохимических особенностей территории.

Пример использования предлагаемых расчетных показателей (Z_c , D , B) представлен в таблице 15, где рассматривается оценка экологического состояния почв некоторых участков заречной части г. Н. Новгорода, расположенных в различных функциональных зонах города: рекреационной, промышленной, а также в санитарно-защитной зоне ОАО «ГАЗ», преимущественно занимающей территорию с интенсивным воздействием транспорта, жилищной застройки и городской инфраструктуры.

Таблица 15

Пример оценки экологического состояния почв заречной части г.Н.Новгорода (по данным за 2003 г.)

№	Участки	Pb		Cd		Zn		Cu		Ni		Cr		Z _c	D	Б
		мг/кг	K _c	мг/кг	K _c	мг/кг	K _c	мг/кг	K _c	мг/кг	K _c	мг/кг	K _c			
Рекреационная зона																
1	Автозаводский парк	27,2	4,3	0,10	1,0	51,9	6,5	12,6	5,5	14,6	4,4	10,0	3,4	20,1	2,75	77,8
2	Парк «Дубки»	24,5	3,8	0,23	2,3	74,0	9,3	19,8	8,6	34,7	10,5	12,6	4,3	33,8	5,73	37,4
Промышленная зона (промплощадка Автозаводской ТЭЦ)																
3	Площадка 1	43,8	6,8	0,14	1,4	47,7	6,0	29,8	12,9	70,0	21,2	17,3	6,0	49,3	4,64	46,1
4	Площадка 2	62,4	9,8	0,19	1,9	102,0	12,7	60,0	26,1	68,0	20,6	22,2	7,7	73,8	6,24	34,3
5	Площадка 3	39,8	6,2	0,19	1,9	50,2	6,3	36,2	15,8	82,7	25,0	18,5	6,4	56,6	5,91	36,7
Санитарно-защитная зона главной промплощадки ОАО «ГАЗ»																
6	Школа №37	39,9	6,2	0,21	2,1	88,8	11,1	23,0	10,0	18,6	5,6	16,4	5,7	35,7	5,24	40,9
7	Восточная проходная, АЗС	47,2	7,4	0,08	-	84,8	10,6	52,1	22,7	25,1	7,6	15,1	5,2	49,5	3,55	60,3
8	Ул.Героя Попова	48,3	7,5	0,08	-	42,3	5,3	50,2	21,8	17,7	5,4	15,0	5,2	41,3	3,78	56,6
	Фон	6,4		0,10		8,0		2,3		3,3		2,9			2,14	100
	ПДК (ОДК)	32		0,5		55		33		20		90				

Данные свидетельствуют, что вся рассматриваемая территория может быть отнесена к загрязненной, о чем свидетельствует превышение как санитарно-гигиенических нормативов, наблюдаемое практически на каждой площадке, так и значительное превышение фоновых концентраций.

В целом, наиболее загрязненной является промышленная зона (площадка № 2), а наиболее благоприятными показателями характеризуется территория Автозаводского парка.

Следует отметить, что изменение показателей, характеризующих совокупное загрязнение почв металлами (и Б), идет не всегда сопряженно. Это обусловлено тем, что интегральный оценочный балл (Б) учитывает степень токсичности отдельных элементов, в то время как при расчете суммарного коэффициента техногенного загрязнения (Z_c) она нивелируется. Так, например, уровень загрязнения почв на площадке № 2 и № 3, определенный по суммарному коэффициенту загрязнения, существенно различается (73,8 и 56,6 соответственно), а если судить по величине интегрального оценочного балла, учитывающего токсичность металлов, то он примерно одинаков (34,3 и 36,7 соответственно). Объяснение этому следующее: на участке № 2 приоритетным загрязнителем является цинк, а на площадке № 3 уровень загрязнения, при более низком количественном содержании металлов и степени загрязнении, судя по Z_c , обусловлен более токсичными никелем и медью. Таким образом, пример показывает, что интегральный оценочный балл более объективно отражает уровень загрязнения и степень экологической опасности, вызванной присутствием тяжелых металлов в экосистеме.

В целом, преимущественное влияние на количественное выражение показателя Б (интегральный оценочный балл) оказывает концентрация наиболее токсичного элемента, в данном случае – кадмия. Так, на участке в парке «Дубки» на фоне относительно невысокого коэффициента суммарного загрязнения (33,8) наблюдается одно из самых низких значений интегрального оценочного балла (37,4). Это связано с тем, что на данной площадке наблюдается самое высокое среди наблюдаемых данных превышение содержания наиболее токсичного элемента – кадмия.

Возвращаясь к методам оценки степени загрязнения почв, можно указать на существование авторских методик, имеющих некоторые пре-

имущества перед использованием стандартных показателей, но не получивших широкого распространения.

Так, например, В.А. Касатиков при изучении влияния использования осадков сточных вод в качестве удобрений на степень загрязнения почвы тяжелыми металлами сделал попытку интегрировать оценку по ПДК и суммарному коэффициенту техногенного загрязнения. Он разработал градацию степени загрязнения почвы по Z_c , в основе которой находится ПДК основных элементов-загрязнителей. Для этого по экспериментальным данным был определен Z_c по группе элементов, превышающих ПДК. Получившаяся величина соответствовала сильному уровню загрязнения. Следующим этапом была определена Z_c для случая, когда значения отдельных элементов достигают величины 0,5-0,7 ПДК. Почву с таким Z_c , по мнению В.А. Касатикова, следует относить к слабозагрязненной. Некоторые промежуточные величины между двумя рассмотренными значениями показателя суммарного загрязнения соответствуют среднему уровню загрязнения почвы. Исходя из этого принципа, для дерново-подзолистой супесчаной почвы была предложена следующая градация:

Z_c больше 25 – почва сильнозагрязненная;

$Z_c = 10 - 25$ – почва среднезагрязненная;

Z_c меньше 10 – почва слабозагрязненная (Касатиков В.А., 1991).

Таким образом, для оценки отдельных показателей почвенных свойств, изменяющихся под влиянием антропогенной деятельности, в настоящее время используется ряд методических рекомендаций. Однако в последнее время все глубже осознается необходимость комплексного подхода, позволяющего получить однозначную оценку экологической ситуации почвенно-биотического комплекса на основе интеграции ряда показателей. Общепринятых методик подобной оценки сейчас не существует, однако поиск путей, позволяющих разработать такую методику, активно ведется.

Так, например, Р.Ф. Байбеков и Д.Ю. Колтыхов (2003), для комплексной количественной оценки как благоприятных, так и неблагоприятных изменений структурных и функциональных показателей дерново-подзолистых и черноземных почв и функционирования агроэкосистем под

влиянием длительной антропогенной деятельности, предлагают использовать **индекс состояния агроэкосистемы** (ИСА):

$$\text{ИСА} = (\Sigma\Pi - \Sigma O) / n, \text{ где}$$

$\Sigma\Pi$ – сумма положительных изменений параметров, в % от контроля;

ΣO – сумма отрицательных изменений параметров, в % от контроля;

n – количество используемых показателей.

Очевидно, что чем выше значение ИСА, тем более благоприятно сказывается длительное воздействие, в том числе окультуривание, на состояние почвы и агроэкосистемы в целом. Максимальные значения индекса состояния агроэкосистем характеризуют наиболее оптимальные системы удобрений, обеспечивающие устойчивое функционирование агроценозов.

С.И. Колесников и К.Ш. Казеев (2002) для оценки воздействия на окружающую среду, экологического нормирования загрязнения почв, а также определения предельно допустимой антропогенной нагрузки на территорию в качестве критерия степени нарушения экологических функций почвы предлагают использовать **интегральный эколого-биологический показатель состояния почвы**, определяемый на основе наиболее информативных биологических показателей. Их выбор должен проводиться, исходя из следующих критериев: информативность показателя (тесная корреляция между показателем и антропогенным фактором); высокая чувствительность показателя; хорошая воспроизводимость результатов; простота, малая трудоемкость и высокая скорость метода определения и т.д. Предъявляемым требованиям, по мнению авторов метода, в наибольшей степени отвечают биохимические показатели, в частности ферментативная активность почвы. Именно она должна составлять основу данного показателя.

6.2. Структура экспертной оценки и идентификация источников загрязнения

Одним из важнейших практических вопросов, связанных с защитой почв от загрязнения тяжелыми металлами, является проблема идентификации источников загрязнения.

В настоящее время важной тенденцией в организации природоохранной деятельности в России стало большее внимание, уделяемое охране почвенного покрова сельскохозяйственных угодий, селитебных, промышленных и рекреационных зон городских поселений. При этом в существующих нормативных и методических документах декларируется экономическая ответственность субъектов хозяйственной деятельности за загрязнение, разрушение, нецелевое использование земель (закон № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды», Кодекс об административных правонарушениях, Закон № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» и др.). В то же время экономические санкции за загрязнение и деградацию земель фактически распространяются только на легко выявляемых виновников чрезвычайных ситуаций, связанных с разливами нефтепродуктов и захламлением территории, тогда как постепенное воздействие в ходе осуществления технологических процессов, осуществляемых в обычном режиме, чаще всего остается без внимания.

Как правило, высокий уровень загрязнения почв имеет место в промышленных районах с высокой концентрацией производственных мощностей с различными технологиями и уровнями воздействия на состояние окружающей среды, где, казалось бы, вполне логично обеспечить соблюдение природоохранного законодательства. Однако применение штрафных санкций за загрязнение в таких условиях связано со рядом проблем:

- во-первых, чаще всего анализируемая площадь находится под действием двух и более источников загрязнения, вклад которых в ухудшение экологического состояния почв должен быть определен дополнительно, причем однозначный ответ о виновнике загрязнения, который должен быть привлечен к экономической ответственности, возможен лишь в редких случаях;
- во-вторых, большинство загрязнителей имеет длительный срок выведения из почвы (тяжелые металлы), что, учитывая проблемы с уточнением характера воздействия в предыдущие годы из-за отсутствия мониторинговых наблюдений, не дает возможности связать современный уровень загрязнения с действующими ранее технологическими процессами;

- и, наконец, база данных по естественному и антропогенному фону содержания загрязнителей в почве крайне мала, а имеющиеся данные чаще всего не соответствуют принципу методического и метрологического единства, что не позволяет сделать четкое заключение о наличии или об отсутствии негативного техногенного воздействия.

В связи с этим надежное заключение на современном этапе возможно лишь в отношении субъектов хозяйственной деятельности, находящихся на значительном удалении друг от друга, а также крупных предприятий, являющихся, как правило, градообразующими.

Таким образом, вопреки наличию утвержденных нормативно-методических документов, регламентирующих процедуру экономической оценки экологического ущерба от загрязнения почвенного покрова, на практике она используется довольно редко, и загрязнение почв чаще всего остается без последствий для его виновника.

Тем не менее, отдельные попытки идентифицировать источники загрязнения и связать степень загрязнения почв с производственной деятельностью отдельных предприятий имеются. Так, в рамках выполнения работ по производственному экологическому контролю территории почвенного покрова промышленных площадок ОАО «ГАЗ» и его санитарно-защитной зоны лабораторией экологического мониторинга Управления экологии ОАО «ГАЗ» (г. Н. Новгород) были проведены исследования по оценке экологического состояния почвенного покрова. Данные, полученные в ходе работы, позволили сформулировать ряд принципов, представляющих собою структуру экспертной оценки в рамках процедуры выявления источника загрязнения почв тяжелыми металлами.

Сеть отбора проб на главной промплощадке предприятия состояла из более, чем 40 площадок. Кроме этого, 9 площадок были расположены в санитарно-защитной зоне предприятия на расстоянии до 1 км от источника загрязнения. Перечень контролируемых показателей включал в себя определение валового содержания тяжелых металлов (ртуть, свинец, кадмий, цинк, медь, никель, хром), их подвижных форм (извлекаемые аммонийно-ацетатным буфером с pH 4,8), а также определение некоторых из базовых почвенных показателей: обменной кислотности и содержания органического вещества.

Площадки отбора проб сгруппированы по основным производствам предприятия: ТЭЦ, литейному, кузнечному, сборочным (легковых и грузовых автомобилей), производству отдельных агрегатов, гальванических производств, площадкам накопления и временного хранения промышленных отходов. Кроме того, наблюдения велись за составом почв вблизи основных транспортных магистралей предприятия.

Анализ полученных данных позволил выявить ряд специфических особенностей загрязнения вблизи отдельных производств.

На территории главной промышленной площадки наибольший уровень загрязнения металлами был зафиксирован на участках, примыкающих к местам размещения и переработки промышленных отходов. Основным компонентом отходов являлся цинк, содержание которого в отдельных точках достигало 5000 мг/кг. Имели место также высокие концентрации свинца (до 1300 мг/кг), меди (до 680 мг/кг) и никеля (до 440 мг/кг). При этом доля подвижных форм элементов для цинка, свинца, меди и никеля колебалась в пределах 28-67, 8-29, 19-27 и 14-20% соответственно. На участках хранения металлолома (черных и цветных металлов) высоких концентраций достигали только медь (до 690 мг/кг) и цинк (до 425 мг/кг). Обращает на себя внимание повышенное, по сравнению с остальной территорией, содержание кадмия, достигающее 0,12-15,8 мг/кг, что можно связать, с учетом отсутствия кадмийсодержащих материалов в технологических процессах и, соответственно, его отсутствия в промышленных выбросах, исключительно с попаданием на поверхность почв отходов очистки стоков. В то же время, повышенное содержание элемента в нижнем горизонте по сравнению с верхним слоем свидетельствует о сокращении в последние годы его поступления.

На остальной территории промышленной площадки, где основной вклад в загрязнение вносят промышленные выбросы, концентрации металлов в почвах имеют более низкое значение. Из элементов, характерных для отдельных производств, можно выделить цинк и свинец. Содержание первого из них имело относительно высокое значение вблизи гальванических участков (до 825 мг/кг), литейного производства и ТЭЦ (до 430 мг/кг). Второй, как и ожидалось, преобладал на территориях, связан-

ных с транспортом – вдоль транспортных магистралей и в районе автопарка.

В целом по главной промышленной площадке приоритетным загрязнителем является цинк. Меньшие концентрации характерны для меди и свинца. Крайне редко встречается повышенное содержание в почве никеля и хрома и практически отсутствует превышение фона, за исключением названных ранее случаев, по кадмию.

Рассматривая данные по загрязнению тяжелыми металлами санитарно-защитной зоны, можно отметить явно более низкое содержание металлов по сравнению с промышленными площадками, что связано с их низкой воздушно-миграционной способностью. В связи с этим можно предположить, что заметное превышение фона по металлам имеет место лишь в зоне локального воздействия источников выбросов. В то же время определенное влияние выбросов автозавода на границе санитарно-защитной зоны присутствует, что подтверждается анализом качественного и количественного состава загрязнителей: приоритетным является цинк (на западной границе зоны его концентрация в почве достигает 220 мг/кг, на северной – 109-126 мг/кг). Местами имеются повышенные концентрации свинца, меди и никеля, однако в случае этих элементов наиболее вероятно влияние местных источников.

Основываясь на результатах распределения зон загрязнения и привязки их к отдельным производствам, профильного распределения и соотношения форм металлов, был сформулирован ряд принципов, которыми можно руководствоваться при идентификации источников загрязнения.

1). Использование элементов-индикаторов

Ряд источников загрязнения почвенного покрова имеет в составе атмосферных выбросов и отходов элементы, не характерные для расположенных поблизости производств. На территории Автозаводского района г. Н. Новгорода таким элементом является кадмий. Этот элемент не является необходимым компонентом технологических процессов и присутствует в них в качестве примесей в незначительных количествах. В то же время на стадии очистки стоков имеющийся в виде примесей кадмий концентрируется и при попадании некоторого количества этих отходов в почву (при

перемещении, транспортировке, размыве и подтоплении площадок хранения) его содержание может стать довольно высоким. Таким образом, кадмий является индикатором загрязнения почв промышленными отходами (в основном, очистки стоков). В принципе, это справедливо и для отходов коммунально-бытового хозяйства.

2). Оценка качественного состава загрязнителей и их соотношений

Как правило, металлы в промышленных выбросах и отходах находятся в определенных соотношениях. При этом, поскольку основная часть металлов находится в составе фракции пыли, их перенос с атмосферными потоками на дальние расстояния незначителен, и они выпадают на поверхность почвы вблизи источника загрязнения. Так как основной геохимической особенностью металлов является низкая миграционная способность, можно ожидать, что в почве соотношение данных загрязнителей также может иметь близкое значение. В таких случаях даже простые статистические методы, в частности, корреляционно-регрессионный анализ, могут дать результаты, позволяющие дать адекватную оценку уровня воздействия предприятия на загрязнение экосистемы.

Пример такой обработки данных был сделан в рамках уже упомянутой работы по оценке экологического состояния почв рекреационных зон Автозаводского района г. Н. Новгорода и санитарно-защитной зоны ОАО «ГАЗ». По данным Управления экологии ОАО «ГАЗ», среди тяжелых металлов, попадающих в атмосферный воздух с промышленными выбросами, преобладает цинк и, далее, по мере убывания, хром, никель, медь, свинец. Кадмий в составе атмосферных выбросов практически отсутствует. Рассмотрим корреляционные матрицы, построенные на основании содержания тяжелых металлов в почвах отдельных территорий (табл.16-18).

Территория парка «Дубки» расположена на расстоянии 1,5 км к северу от корпуса цветного литья ОАО «ГАЗ» и на расстоянии 1 км от завода «Двигатель революции» (производство двигателей). В непосредственной близости от парка расположен перекресток двух автомагистралей с интенсивным движением.

При рассмотрении матрицы можно отметить довольно высокое значение коэффициентов корреляции меди, никеля и хрома, что позволяет сделать предположение об их происхождении из одного источника. В то

же время, несмотря на относительно высокое среднее содержание в почвах свинца и цинка (44,1 и 74,0 мг/кг соответственно), положительной корреляции с другими элементами не наблюдается, что свидетельствует о наличии дополнительных источников загрязнения, помимо автозавода (транспорт, рекреационная нагрузка и др.).

Таблица 16

Корреляционная матрица содержания ТМ в почвах парка «Дубки»

	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr
Pb	1	-0,05	0,48	-0,72	-0,23	-0,61
Cd		1	0,27	-0,02	-0,10	0,14
Zn			1	0,10	0,19	0,30
Cu				1	0,64	0,93
Ni					1	0,75
Cr						1

Таблица 17

Корреляционная матрица содержания ТМ в почвах Автозаводского парка

	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr
Pb	1	-0,02	0,19	0,55	0,43	0,54
Cd		1	0,71	0,41	-0,46	-0,53
Zn			1	0,33	-0,66	-0,51
Cu				1	0,31	0,34
Ni					1	0,80
Cr						1

Автозаводский парк расположен в 1,2 км на запад от главной пром-площадки ОАО «ГАЗ». Как и в предыдущем случае, здесь имеется узел автомагистралей. На этом участке имеются уже другие тесно связанные пары загрязняющих веществ: «цинк - кадмий» и «никель - хром». Отличие от ранее рассмотренного участка может быть связано с особенностями расположения источников выбросов отдельных производств, характеризующихся специфическим характером состава выбросов.

При рассмотрении данных по санитарно-защитной зоне ОАО «ГАЗ» мы также обнаруживаем свои особенности: наличие групп «свинец – цинк - медь», а также «медь - никель».

Таблица 18

Корреляционная матрица содержания тяжелых металлов
в почвах санитарно-защитной зоны (СЗЗ) ОАО «ГАЗ»

	Pb	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr
Pb	1	0,42	0,72	0,80	0,48	-0,01
Cd		1	0,88	0,53	0,39	0,37
Zn			1	0,72	0,57	0,39
Cu				1	0,73	0,36
Ni					1	0,31
Cr						1

Таким образом, каждый из рассмотренных участков обладает своей спецификой состава загрязняющих веществ, заслуживающей более подробного рассмотрения и сопоставления с аналогичными данными по промышленным площадкам отдельных производств, а также с составом выбросов. Результаты такого анализа, несмотря на достаточную сложность материала, могут быть использованы при идентификации источников загрязнения почв.

Также полезным показателем может быть долевое соотношение концентраций металлов в почве. Если принять концентрацию металла, наиболее обильно встречающегося в почвах парка, за единицу, то получим следующие отношения концентраций их кислоторастворимых форм:

Парк «Дубки»: Zn 1 – Pb 0,60 – Ni 0,47 – Cu 0,27 – Cr 0,17

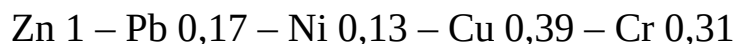
Автозаводский парк: Zn 1 – Pb 0,52 – Ni 0,28 – Cu 0,24 – Cr 0,18

СЗЗ ОАО «ГАЗ»: Zn 1 – Pb 0,35 – Ni 0,22 – Cu 0,28 – Cr 0,18

Главная промплощадка ОАО «ГАЗ»: Zn 1 – Pb 0,53 – Ni 0,23 – Cu 0,65

На основе рассмотрения этих отношений во всех случаях можно отметить преобладание цинка и очень близкие соотношения «цинк – свинец - медь» на всех исследованных участках, что может служить дополнительным источником информации для оценки характера пространственного распределения металлов на территории района. Значение отношений

металлов в парке «Дубки» на участке с аномально высоким загрязнением носит характер, абсолютно отличный от рассмотренных ранее:



Обращает на себя внимание низкая доля свинца и никеля и, напротив, высокая доля меди и хрома, что однозначно говорит о привносе токсичных металлов из других источников, в частности, о возможном использовании для планирования территории парка осадков сточных вод.

В рассмотренном примере применялись только наиболее простые из известных методов обработки данных. Кроме них, достаточно перспективным может являться использование математических аппаратов кластерного анализа и других методов.

3). Использование данных по профильному распределению металлов

С течением времени в условиях сильного загрязнения происходит некоторое перемещение ряда металлов вниз по профилю (выщелачивание, лессивирование). Если при рассмотрении результатов анализов проб, отобранных из разных горизонтов, обнаруживается резкое различие в содержании металлов в верхней и нижней частях профиля, это является свидетельством относительно недавнего загрязнения. Если же концентрации металлов относительно выровнены, можно сделать предположение о достаточно давнем их поступлении. Разумеется, это справедливо лишь для почв, которые в течение длительного времени не подвергались механическому нарушению, ветровой или водной эрозии.

4). Установление доли подвижных форм элементов от их общего содержания

Данные многих исследований свидетельствуют о большей подвижности металлов в условиях их интенсивного поступления. С течением времени подвижность металлов, особенно в городских почвах, отличающихся высоким значением pH_{KCl} , снижается. Таким образом, большая доля подвижных форм металлов относительно их валового содержания может являться свидетельством недавнего загрязнения.

Необходимо указать, что два последних принципа небесспорны и рассмотренные закономерности в значительной степени зависят от ряда дополнительных условий, однако использование их в качестве дополнительной информации при экспертной оценке весьма полезно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Последние несколько лет были отмечены возросшим интересом к проблеме загрязнения почв тяжелыми металлами. Разумеется, ранее эта проблема была так же актуальна, а исследователи и специалисты, работающие в сфере охраны окружающей среды, были прекрасно осведомлены об опасности, связанной с загрязнением данными элементами. В то же время отсутствие реальных механизмов экономического и административного воздействия на виновников загрязнения делало имеющийся интерес чисто академическим, а финансирование исследований по этой тематике брали на себя различные фонды. Ситуация с финансированием исследовательских и оценочных работ с тех пор изменилась незначительно, однако их результатам уделяется более пристальное внимание, что связано с появлением с достаточно серьезной нормативной базы, позволяющей использовать как экономические, так и административные методы регулирования природопользования.

К сожалению, появившаяся законодательная база все еще не позволяет вести эффективную работу в сфере охраны почвенного покрова, что связано с рядом причин:

- у специалистов, работающих в области природопользования и охраны окружающей среды, очень часто отсутствует целостный экосистемный подход к природным объектам, что ведет к недооценке роли ряда факторов или явлений, находящихся под воздействием или, напротив, оказывающих прямое или косвенное воздействие на пути миграции тяжелых металлов в природных и урботехногенных ландшафтах;
- применяемая система оценки экологического состояния почвенного покрова, находящегося под влиянием техногенных факторов, примитивна и непригодна для использования в системе экономического регулирования природопользования;
- наличие большого количества промышленных и иных объектов, оказывающих как площадное, так и локальное воздействие на почвы, затрудняет идентификацию источников конкретного загрязнения;

при этом разработка методологии их идентификации находится в зачаточном состоянии.

В данной работе предпринята попытка дать обобщенное представление о характере и интенсивности воздействия тяжелых металлов на различные иерархические уровни организации биологических объектов. Основное внимание уделялось почвенному покрову, как компоненту ландшафта, который за счет способности к прочному связыванию токсикантов в наибольшей степени определяет устойчивость экосистемы к техногенному воздействию. При этом очевидно, что буферный потенциал почвы ограничен (что особенно характерно для территорий Нечерноземья и более северных районов), а это предполагает необходимость разработки системы мероприятий, способствующих поддержанию и развитию данной почвенной характеристики.

Отдельного рассмотрения заслуживает вопрос об анализе экологического состояния почв как составной компоненте системы экологического управления. В работе были рассмотрены существующие методы оценки, а также показано их недостаточное соответствие целям и задачам охраны почв. Были рассмотрены и предложены некоторые методы, которые могут быть использованы в данной работе. В то же время эта тема является достаточно дискуссионной и материалы, которые были здесь представлены, можно рассматривать как приглашение к обсуждению.

По нашему мнению, в настоящее время необходима разработка системы оценочных показателей, с помощью которой было бы возможно более полно охарактеризовать экологическую значимость загрязнения для состояния почв и ландшафта в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях.- Л.: ВО Агропромиздат, 1987.- 140 с.
2. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия.- М.: Логос, 2000.- 627 с.
3. Аристовская Т.В., Зыкина Л.В., Чугунова М.В. Роль микроорганизмов в мобилизации и закреплении тяжелых металлов в связи с проблемой охраны почв// Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева.- 1986, вып. 38.- С.13-16.
4. Бабьева И.П., Левин С.В., Решетова И.С. Изменение численности микроорганизмов в почвах при загрязнении тяжелыми металлами// Тяжелые металлы в окружающей среде.- М.: МГУ, 1980.- С.115-120.
5. Байбеков Р.Ф., Колтыхов Д.Ю. Агроэкологическое состояние дерново-подзолистых и черноземных почв в условиях длительного применения удобрений // Агрохимический вестник. –2003.– № 3.– С. 25-26.
6. Байдина Л.М. К использованию цеолитов в качестве поглотителей тяжелых металлов в техногенно загрязненной почве// Сибирский биологический журнал.- 1991.- № 6.
7. Бингам Ф.Т., Перья Ф.Д., Джерелл У.М. Токсичность металла в сельскохозяйственных культурах/ Некоторые вопросы токсичности ионов металлов.- М.: Мир, 1993. – С. 101-130.
8. Биогеохимические основы экологического нормирования /Под ред. М.В. Иванова, В.Н. Башкина – М.: Наука, 1993. – 304 с.
9. Богомазов Н.П., Акулов П.Г. Микроэлементы и тяжелые металлы в выщелоченных черноземах В Центрально-Черноземной зоне Российской Федерации// Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах.- М.: МГУ, 1994.- С.18-22.
10. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах.- М.: 1957.
11. Водяницкий Ю.Н. Использование соединений железа для оструктурирования почв// Почвоведение.- 1985.- № 12.- С. 49-54.
12. Воробейчик Е.М., Садыков А.Ф., Фарафонов М.Г. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем (локальный уровень) – Екатеринбург: Наука. УФИ, 1994. – 280 с.
13. Вредные вещества в промышленности.Т.2.- Госхимиздат,1963.-619 с.
14. Временные рекомендации по использованию пахотных почв, загрязненных тяжелыми металлами// Материалы межведомственной научно-

технической конференции по проблемам загрязнения почв.- 1990.- С. 51-62.

15. Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. Фитоэкстракция тяжелых металлов из загрязненных почв// Агрохимия.- 2003.- № 3.- С. 77-85.
16. Гармаш Н.Ю., Графская Г.А., Гармаш Г.А. Основные критерии оценки загрязнения почв тяжелыми металлами // Устойчивость почв к естественным и антропогенным воздействиям. – М: Почвенный институт им. В.В.Докучаева РАСХН, 2002. – С. 56-57.
17. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
18. Гончарук Е.И., Сидоренко Г.И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве – М.: Медицина, 1986. – 320 с.
19. Горбатов В.С. Трансформация соединений и состояние цинка, свинца и кадмия в почвах// Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. биол. наук.- М.: МГУ, 1983. - 24 с.
20. Горбатов В.С., Зырин Н.Г. Адсорбция Zn, Pb, Cd почвой и кислотно-основное равновесие// Вестник МГУ.-1988. - сер.17. - № 3.- С. 10-16.
21. Грановский Э.И., Неменко Б.А. Современные методы определения тяжелых металлов и их применение для биологического мониторинга (аналитический обзор).- Алма-Ата: КазНИИНТИ, 1990.
22. Григора Т.И. Действие и последствие цеолита-клиноптилло-лита на плодородие дерново-подзолистой почвы// Земледелие (Киев).- 1985.- № 60.- С. 31-35.
23. Гузев В.С., Левин С.В. Перспективы эколого-микробиологической экспертизы состояния почв при антропогенных воздействиях// Почвоведение.- 1991.-№9. - С. 50-62.
24. Добровольский Г.В., Гришина Л.А. Охрана почв.- М.: МГУ, 1985. - 224 с.
25. Евдокимова Г.А. Эколого-микробиологические основы охраны почв в условиях промышленного воздействия на Крайнем Севере/ Автореф. дисс. ... докт. биол. наук.- М.: МГУ, 1990. - 36 с.
26. Закруткин В.Е., Шишкина Д.Ю., Шкафенко Р.П. Проблема нормирования соединений тяжелых металлов в почвах агроландшафтов // Изв. высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 1995. – № 3. – С. 76-81.
27. Зимаков И.Е. Миграция цинка из почвы в некоторые сельскохозяйственные растения/ Проблемы ветеринарной санитарии.- М.,1978. т. 11.

28. Зубкова В.М., Зубков Н.В., Кореннова О.Н. Влияние загрязнение почв тяжелыми металлами на урожай и качество некоторых культур в условиях Ярославской области// Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах.- М.: МГУ, 1994. - С. 104-109.
29. Измеров Н.Ф., Саноцкий И.В., Сидоров К.К. Параметры токсикометрии промышленных ядов при однократном воздействии (справочник).- М.: Медицина, 1977. - 240 с.
30. Ильин Б.Ф. Буферные свойства почвы и допустимый уровень ее загрязнения тяжелыми металлами // Агрохимия – № 11 – 1997. – С. 65-70.
31. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растения.- Новосибирск: Наука, 1991. - 150 с.
32. Ильин В.Б. О надежности гигиенических нормативов содержания тяжелых металлов в почве // Агрохимия. – 1995. – № 10. – С. 109-113.
33. Импактное загрязнение почв металлами и фторидами / Под ред. Н.Г. Зырина, С.Г. Махалова, Н.В. Стасюк – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 165 с.
34. Кавтарадзе Д.Н., Николаева Л.Ф., Поршнева Е.Б., Флорова Н.Б. Автомобильные дороги в экологических системах (проблемы взаимодействия).- М.: ЧеРо, 1999. - 240 с.
35. Каплунова Е.В. Трансформация соединений цинка, свинца и кадмия в почвах/ Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. биол. наук.- М.: МГУ, 1983.- 23 с.
36. Касатиков В.А. Критерии загрязненности почвы и растений микроэлементами, тяжелыми металлами при использовании в качестве удобрений осадков городских сточных вод // Агрохимия. – 1991. – № 11. – С. 78-83.
37. Катыльков М.В. Микроэлементы и микроудобрения.- М., 1965.
38. Ковальский В.В. Биохимические пути приспособляемости организмов к условиям геохимической среды.- В кн.: Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине.- М., 1974.
39. Ковальский В.В. Теоретические основы геохимического районирования// Геохимия. - № 8. - 1976.
40. Ковальский В.В., Макарова А.И. Субрегионы биосферы и биогеохимические провинции Армении, обогащенные свинцом// Биогеохимическое районирование – метод изучения экологического строения биосферы.- М.: Наука, 1978. - С. 75-88.

41. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова.- М.: Наука, 1985. - 263 с.
42. Колесников С.И., Казеев К.Ш. Устойчивость почв к естественным и антропогенным воздействиям – М: Почвенный ин-т им. В.В.Докучаева РАСХН, 2002. – 49 с.
43. Коломийцева М.Г., Габович Р.Д. Микроэлементы в медицине.- М., 1980.
44. Лебедева Л.А.,Амельянчик О.А.,Лебедев С.Н.,Графская Г.А., Мохамед Ф., Копылова Е. Биологические свойства дерново-подзолистой почвы, загрязненной тяжелыми металлами// Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах.- М.: МГУ, 1994. - С. 202-211.
45. Левин С.В. Микробиологическая диагностика загрязнения почв тяжелыми металлами/ Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. биол. наук.- М.: МГУ, 1983. - 24 с.
46. Левин С.В., Гузев В.С., Асеева И.В., Бабьева И.П., Марфенина О.Е., Умаров М.М. Тяжелые металлы как фактор антропогенного воздействия на почвенную микробиоту.- В кн.: Микроорганизмы и охрана почв.- М.: МГУ, 1989. - С. 5-46.
47. Лукин С.В., Мирошникова Ю.В., Авраменко П.М. Мониторинг содержания тяжелых металлов в почвах Белгородской области // Агрохимия. – 2002. – № 8. – С. 86-91.
48. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд.2-е. - М.: Химия, 1965. - 390 с.
49. Магницкий К.П. Диагностика питания растений по их внешнему виду. В кн.: Агрохимические методы исследования почв.- М.: Изд-во АН СССР, 1960. - С. 360-402.
50. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства.- М.: ЦИНАО, 1992.
51. Методические указания по оценке степени загрязнения почвы химическими веществами.- М., 1987.
52. Минеев В.Г., Дебрецени Б., Мазур Т. Биологическое земледелие и минеральные удобрения.- М.: Колос, 1993.- 415 с.
53. Миронов А.А., Евгеньев И.Е. Автомобильные дороги и охрана окружающей среды.- Томск, 1986.
54. Мусихина Т.А. Региональные нормативы содержания химических элементов в поверхностных водах // Экология и промышленность России – 2001. – № 5. – С. 26-28.

55. Назаренко О.Г., Минкина Т.М. Содержание тяжелых металлов в почвах Ростовской области // Биотехнология и производство экологически чистой продукции сельского хозяйства. Тез. докл. региональной научно-практ. конференции. – Персиановка, 1994. – С. 26-27.
56. Небольсин А.Н., Небольсина З.П., Алексеев Ю.В., Яковлева Л.В. Известкование почв, загрязненных тяжелыми металлами// Агрохимия.- № 3. - 2004.- С. 48-54.
57. Нестерова А.Н. Воздействие ионов свинца, кадмия и цинка на клеточную организацию меристемы и рост корней проростков кукурузы/ Автореф. канд. дисс. – М.: МГУ, 1989. - 26 с.
58. Никитин Д.П., Новиков Ю.В., Роцин А.В. и др. Справочник помощника санитарного врача и помощника эпидемиолога. - М.: Медицина, 1990. – 512 с.
59. Обухов А.И. Экологические последствия загрязнения почв тяжелыми металлами и мероприятия по их устранению// Поведение поллютантов в почвах и ландшафтах.- Пущино, 1990.- С. 52-59.
60. Овчаренко М.М. Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение// Химия в сельском хозяйстве. - 1995. - № 4. - С. 8-16.
61. Овчаренко М.М., Величко В.А., Лебедев С.Н., Графская Г.А., Семенова Н.П. Влияние извести и цеолитов на поступление Zn, Cd, Pb в корнеплоды моркови// Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах.- М.: МГУ, 1994.- С. 194-201.
62. Одум Ю. Экология. В 2 т.- М.: Мир, 1986.
63. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах (Дополнение №1 к перечню ПДК и ОДК №6229-91): Гигиенические нормативы.- М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России, 1995.- 8 с.
64. Пейве Я.В. Руководство по применению удобрений.- М., 1963.
65. Перельман А.И. Геохимия.- 2-е изд.- М.: Высшая школа, 1989.- 528 с.
66. Перечень и коды веществ, загрязняющих атмосферный воздух.- С.-Пб.: Интеграл, 1995.- 137 с.
67. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.559-96.- М.: Госкомсанэпиднадзор России, 1996.- 111 с.

68. Позняковский В.М. Гигиенические основы питания и экспертизы продовольственных товаров: Учебник.- Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 1996. - 432 с.
69. Постников А.В., Чумаченко И.Н., Кривоуст Н.Л. Влияние различных форм фосфорных удобрений на плодородие и накопление тяжелых металлов в почвах и растениях// Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах.- М.: МГУ, 1994.- С. 544-65.
70. Потатуева Ю.А., Залегина В.А. Агрохимическое значение мышьяка (содержание в удобрениях, почвах, растениях)// Агрохимия.-1981 - № 7.
71. Праздников С.С., Аристархова Г.Г., Аристархов А.Н., Харитонов А.Ф. Баланс тяжелых металлов в агроценозах дерново-подзолистых почв Московской области// Плодородие почвы и качество продукции при биологизации земледелия.- М.: Колос, 1996.- С. 305-320.
72. Руководящий документ. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом в лабораториях общегосударственной службы наблюдения и контроля загрязнителей природной среды. РД 52.18.191-89. – М., 1990. – 32 с.
73. Руководящий документ. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом в лабораториях общегосударственной службы наблюдения и контроля загрязнителей природной среды. РД 52.18.289-89. – М., 1991. – 35 с.
74. Садовникова Л.С., Решетников С.И. Методические основы восстановления низкоплодородных почв, загрязненных тяжелыми металлами// Улучшение и использование малопродуктивных почв.- Новочеркасск, 1991. - С. 109-117.
75. Самойлова Т.С. Микрофлора и активность биохимических процессов в почвах, загрязненных тяжелыми металлами // С.-х. биология. – 1985. – № 9. – С. 13-22.
76. Свинец в окружающей среде.- М.: Наука, 1987. - 181 с.
77. Сизов А.П., Хомяков Д.М., Хомяков П.М. Проблемы борьбы с загрязнением почв и продукции растениеводства.- М.: МГУ, 1990. - 19 с.
78. Снакин В.В. и др. Система оценки степени деградации почв.- М., 1992.

79. Соколов М.С. Возможности получения экологически безопасной продукции растениеводства в условиях загрязнения атмосферы (эко-токсикологический аспект). Сообщение 1//Агрохимия. – 1995. – № 6. – С. 107-125.
80. Соловьев Г.А. Использование комплексных вытяжек для определения доступных форм микроэлементов в почвах // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1989. – Вып. 5. – С. 216-227.
81. Степанок В.В. Влияние сочетания соединений тяжелых металлов на урожай сельскохозяйственных культур и поступление тяжелых металлов в растения// Агрохимия. - 2000. - № 1. - С. 74-80.
82. Степанок В.В. Влияние комплексов техногенных элементов на химический состав сельскохозяйственных культур// Агрохимия.- 2003. - № 1. - С. 50-60.
83. Стратегия использования осадков сточных вод и компостов на их основе в агрикультуре. Под ред. Н.З. Милащенко.- ВИУА: Агроконсалт, 2002.- 140 с.
84. Сытник К.М., Брайон А.В., Гордецкий А.В. Биосфера, экология, охрана природы (справочник).- Киев: Наукова думка, 1987.
85. Титова В.И., Караксин В.Б., Гейгер Е.Ю. Промышленное свиноводство и экология: проблемы сосуществования.- Н.Новгород: изд-во ВВАГС, 2003. - 201 с.
86. Фатеев А.И., Самохвалова В.Л. Формы соединений тяжелых металлов почвенной системы как критерии ее экологического состояния // Устойчивость почв к естественным и антропогенным воздействиям. – М: Почвенный институт им. В.В.Докучаева, РАСХН, 2002. – С. 29.
87. Хализев А.Я. Химические стимулянты.- М., 1934.
88. Хаустов А.П., Редина М.М. О формировании системы экологической отчетности предприятий // Экология и промышленность России – 1999. – № 2. – С. 33-36.
89. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах/ Под ред. Н.Г. Зырина и Л.К. Садовниковой.- М.: МГУ, 1985. - 208 с.
90. Хэммонд П.Б., Фолкс Э.К. Токсичность иона металла в организме человека и животных/ Некоторые вопросы токсичности ионов металлов.- М.: Мир, 1993.- С. 131-165.
91. Цилу Б.К. Эффективность использования природных цеолитов при возделывании земляники с целью повышения ее продуктивности и

- снижения уровня загрязнения тяжелыми металлами/ Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. с.-х. наук.- М.: РАСХН, 1992.- 24 с.
92. Чернавина И.А. Физиология и биохимия микроэлементов.- М., 1970.
 93. Черных Н.А. Влияние различного содержания Zn, Pb и Cd в почве на состав и качество растительной продукции/ Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. биол. наук.- М.: МГУ, 1988. - 27 с.
 94. Черных Н.А. Изменение содержания ряда химических элементов в растениях под действием различных количеств тяжелых металлов в почве// Агрохимия. - 1991. - № 3. - С. 68-76.
 95. Черных Н.А., Черных И.Н. О качестве растениеводческой продукции при разных уровнях загрязнения почв тяжелыми металлами// Агрохимия. - 1995. - № 5. - С. 97-101.
 96. Черных Н.А., Овчаренко М.М., Поповичева Л.Л., Черных И.Н. Приемы снижения фитотоксичности тяжелых металлов// Агрохимия.- 1995. - № 9. - С. 101-107.
 97. Черных Н.А., Милащенко Н.З., Ладонин В.Ф. Экоотоксикологические аспекты загрязнения почв тяжелыми металлами – М: Агроконсалт, 1999. – 176 с.
 98. Чугунова М.В. Влияние тяжелых металлов на почвенные микробоценозы и их функционирование/ Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. биол. наук.- Лен.ВНИИ сельскохозяйственной микробиологии, 1990. - 17 с.
 99. Шильников И.А., Кирпичников Н.А., Лебедев С.Н., Мельникова М.Н. Природоохранное значение известкования почв// Материалы межведомственной научно-технической конференции по проблемам загрязнения почв и продукции растениеводства тяжелыми металлами. - 1990. - С. 47-50.
 100. Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений.- М., 1974.
 101. Эйхенбергер Э. Взаимосвязь между необходимостью и токсичностью металлов в водных экосистемах/ Некоторые вопросы токсичности ионов металлов.- М.: Мир, 1993. - С. 62-87.
 102. Эйхлер В. Яды в нашей пище.- М.: Мир, 1993. - 189 с.
 103. Эмсли Дж. Элементы.- М.: Мир, 1993. - 256 с.

104. Allaway W. Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements - *Advin. Agron.*, 1968, vol. 20.
105. Baker D.F., Chesnin L. Chemical monitoring of environmental quality and animal and human health - *Advin. Agron.*, 1975, vol. 27.
106. Beaufays J.M., Nangniot P. Etude comparative du dosage du Cd dans les eaux, les engrais et les plantes par polarographie impulsionnelle differentielle et spectrimetrie et absorption atomique. *Analysis* 4. - 1976.- p.193-199.
107. Beavford W., Barber J., Barringer A.R. Uptake and distribution of mercury within higher plants.- *Physiol. Plantarum*, 1977, vol.39., N 4.
108. Bowen H.J.M. Environmental chemistry of the elements.- Academic Press, London, 1979.- 333 p.
109. Christensen T.N. Cadmium soil sorption at low concentrations. 1. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. 2. Reversibility effect of changes in solute composition, and effect of soil aging// *Water, air, and soil pollution*. - 1984.- N 14. - vol.21. - p.105-125.
110. Cline G.R., O'Connor G.A. Cadmium sorption and mobility in sludge-amended soil// *Soil Science*. - 1983.- N 3.- vol.138.- p. 248-254.
111. Conghtrey P.J., Martin M.H. Tolerance of *Holcus lanatus* to lead, zinc and cadmium in factorial combination// *New Phytol.* 1978. V. 81. N 1. P. 147-154.
112. Cox R.M., Hutchinson T.C. Multiple and co-tolerance to metals in the grass *Des-champsia cespitosa*: adaptation, preadaptation and "cost"// *J.Plant. Nutr.* 1981. V.3. N 1-4. P. 731-741.
113. Cressin J., Braniewski S., Marozinska H., Nosek A. The effect of dust emitted by non-terrous metal smetten of the soil microflora and selected three species// *Environm. Pol.*. 1979. V.27. N 3. P. 397-426.
114. Duel L.E., Swoboda A.R. Arsenic solubility in a reduced environment. - *S.S.S.Am.Pr.* - 1972, vol.36, N 2.
115. Elliott H.A. Adsorption behavior of cadmium in response to soil surface charge// *Soil Science*. - 1983.- N 5. - vol.136.- p. 317-321.
116. Ferguson J.J. Inorganic chemistry and the earth.- Pergamon Press, Oxford, 1982.
117. Freedman B., Hutchinson Sources of metal and elemental contamination on terrestrial environment// N.W.Lepp (ed). Effect of heavy metal pollution on plants. - vol.2.- London and New Jersey: Applied Science Publishers, 1981. - p. 35-94.

118. Gulson B.T., Tiller K.G., Mizon K.J. and Merry R.M. Use of lead isotopes in soils to identify the source of lead contamination near Adelaide South Australia// *Environ.Sci.Technol.* - N 15. - 1981.- p. 691-696.
119. Hodgson E., Levi P.E. Textbook of modern toxicology. 2nd ed.- Appleton and Lance, Stamford, Conneticut. - 1997.
120. Huang J.W., Chen J., Berti V.R., Cunningham S.D. Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction// *Environ. Sci. Technol.* 1997.V.31. N 3. P. 800-805.
121. Jiumura K., Ito H., Chino M., Morishita T., Hirata H. Behavior of contaminant heavy metals in soil-plant system// *Proc.Inst.Sem. SEFMIA.* Tokyo, 1977.
122. John M.K. Cadmium adsorption maxima of soils as measured by the langmuir isotherms. - *Can.J.Soil Sci.*, 1972, vol. 52.
123. Loon J.C. van Mercury contamination of vegetation due to application of sewage sludge as a fertilizer. - *Environ.Lett.*, 1974, vol. 6, N 3.
124. Merry R.N., Tiller K.G., and Alston A.M. Accumulation of copper, lead, and arsenic in some Australian Orchard soils// *Australian Journal Soil Res.*- 1983. - N 21.- p. 549-561.
125. Mortvedt J.J. Cadmium level in soils and plants from some long-term soil fertility experiment in the United States of America// *Journal Environ. Quality.* - N 16.- p. 137-142.
126. Page A.L., Ganje T.J. Accumulation of lead in soils for regions of high and low motor vehicle traffic density// *Environ.Sci.Technol.* - N 4.- 1977. - p. 140-142.
127. Reiter E.R., Henmi T. and Katen P.C. Modelling atmospheric transport// *Lead in the environment.* National Science Foundation, Washington, DC - 1977. - p. 73-92.
128. Rothbaum H.P., Goguel R.L., Jonston A.E., Mattingly G.E.G. Cadmium accumulation in soils from long-continued application of superphosphate// *The Journal of Soil Science.*- 1986.- vol.37.- N 1.- p.99-107.
129. Salt D.E., Smith R.D., Raskin I. Phytoremediation// *Ann. Rev.Plant Mol. Biol.* 1998. V.49. p. 643-668.
130. Simon E., Lefebvre C. Aspect de la toleran aux metaux lourds chez *Agrostis tenuis* Sibth., *Festuca ovina* L et *Armeria meritima* Willd.// *Decol. Plantarium.* 1977. V. 12. N 2. P.95-110.
131. Stewart J., Smith E.S. Some relations of arsenic to plant growth.- *Soil Science*, 1922, vol. 14.

132. Summary report of a workshop on phytoremediation research needs. December 1994. (July 24-26, 1994, Santa Posa, California). U.S.Department of Energy, 1994. 24 p.
133. Tiller K.G., Smith L.N., Merry R.N., and Clayton P.M. The dispersal of automotive lead from metropolitan Adelaide into adjacent rural areas// Australian Journal of soil Science. - N 25.- 1987.- p. 155-166.
134. Tiller K.G. Heavy metals in soils and their environmental significance// Advances in soil science. - vol. 9.- 1989. - p. 113-142.
135. Wallace A. Excess trace metal effects on calcium absorption in plants// Commun. Soil Sci. And plant Anal. – 1979. - N 1-2. - p. 473-477.
136. Whitfild M., Turner D.R. Aquatic surface chemistry.- ed. by W.Stumm, John Wiley & Sons Inc., New York, 1987.
137. Woolson E.A., Axley J.N., Kearney P.S. The chemistry and phytotoxicity of As in soils. 1. Contaminated field soils. - S.S.S. Am. Pros., 1971, vol. 35, N 6.

Дабахов Максим Владимирович
Дабахова Елена Владимировна
Титова Вера Ивановна

**Тяжелые металлы:
экотоксикология
и проблемы нормирования**

Монография издается за счет спонсорских средств
Печатается в авторской редакции

Лицензия ЛР № 040284
Подписано в печать 21.03.05 Формат 60x80 1/16
Печать офсетная. Усл. печ. листов 9,0
Тираж 500 экз. Заказ № 3990

Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия
603107, г. Н. Новгород, пр. Гагарина, 97

Издательство Волго-Вятской академии государственной службы
603600, Нижний Новгород-292, пр. Гагарина, 46
тел. 12-33-01