

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Номер 5, 2022

---

---

**Тема номера – ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВЫ: ОЦЕНКА, ПОСЛЕДСТВИЯ И РЕШЕНИЯ**  
Редакторы: *Г.Н. Копцик, И.И. Толпешта*

## ИСТОЧНИКИ, ПУТИ И МАСШТАБЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

Антропогенная трансформация свойств почв ландшафтов Таймыра

*А. И. Сысо, Д. А. Соколов, Т. И. Сиромля, Ю. В. Ермолов, И. Д. Махатков* 521

Уровни и факторы накопления металлов и металлоидов в придорожных почвах, дорожной пыли и их фракции РМ<sub>10</sub> в Западном округе Москвы

*Д. В. Власов, О. В. Кукушкина, Н. Е. Кошелева, Н. С. Касимов* 538

Комплексный мониторинг окружающей среды около медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове

*Г. М. Кашулина* 556

Загрязнение тяжелыми металлами и металлоидами и экологическое состояние почв г. Северобайкальска

*Н. Е. Кошелева, Е. М. Никифорова, И. В. Тимофеев* 571

---

## МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ И ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

Биотестирование экотоксичности почв при химическом загрязнении: современные подходы к интеграции для оценки экологического состояния (обзор)

*В. А. Терехова* 586

Идентификация соединений тяжелых металлов в техногенно преобразованных почвах методами последовательного фракционирования, XAFS-спектроскопии и XRD порошковой дифракции

*Д. Л. Пинский, Т. М. Минкина, Т. В. Бауэр, Д. Г. Невидомская, В. А. Шуваева, С. С. Манджиева, В. С. Цицуашили, М. В. Бурачевская, В. А. Чаплыгин, А. В. Барахов, А. А. Велигжанин, Р. Д. Светогоров, Е. В. Храмов, А. Д. Иовчева* 600

---

## ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА И НОРМИРОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

Оценка современных рисков избыточного накопления тяжелых металлов в почвах на основе концепции критических нагрузок (обзор)

*С. В. Копцик, Г. Н. Копцик* 615

Подходы к нормированию загрязнения почв в России и зарубежных странах

*А. С. Яковлев, М. В. Евдокимова* 631

---

## РЕМЕДИАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

Разработка микробного консорциума для биоремедиации нефтезагрязненных почв Среднего Приобья

*А. А. Ветрова, С. Я. Трофимов, Р. Р. Кинжаев, Н. А. Аветов, А. В. Арзамазова, И. Ф. Пунтус, О. И. Сазонова, С. Л. Соколов, Р. А. Стрелецкий, К. В. Петриков, Я. А. Делеган, В. А. Самойленко, А. Е. Филонов* 642

---

---

# Contents

---

---

No. 5, 2022

---

---

## Theme of issue – SOIL POLLUTION: ASSESSMENT, CONSEQUENCES, AND SOLUTIONS

Editors: *G.N. Koptsik and I.I. Tolpeshta*

### Sources, Ways, and Extent of Soil Pollution

- Anthropogenic Transformation of Soil Properties in Natural and Technogenic Taimyr Landscapes  
*A. I. Sysso, D. A. Sokolov, T. I. Siromlya, Yu. V. Ermolov, and I. D. Makhatkov* 521
- Levels and Factors of the Accumulation of Metals and Metalloids in Roadside Soils, Road Dust and Their PM<sub>10</sub> Fraction in the Western Okrug of Moscow  
*D. V. Vlasov, O. V. Kukushkina, N. E. Kosheleva, and N. S. Kasimov* 538
- Complex Environmental Monitoring in the Nearest Vicinity of Copper-Nickel Industrial Complex on the Kola Peninsula  
*G. M. Kashulina* 556
- Contamination with Heavy Metals and Metalloids of Soils in Severobaikalsk and Their Ecological State  
*N. E. Kosheleva, E. M. Nikiforova, and I. V. Timofeev* 571
- 

### Methods for Studying and Assessing Soil Pollution

- Bioassay of Soil Ecotoxicity under Chemical Pollution: Modern Approaches to Integration for the Ecological State (Review)  
*V. A. Terekhova* 586
- Identification of Heavy Metal Compounds in Technogenically Transformed Soils by the Methods of Sequential Fractionation, XAFS Spectroscopy and XRD Powder Diffraction  
*D. L. Pinsky, T. M. Minkina, T. V. Bauer, D. G. Nevidomskaya, V. A. Shuvaeva, S. S. Mandzhieva, V. S. Tsitsuashvili, M. V. Burachevskaya, V. A. Chaplygin, A. V. Barakhov, A. A. Veligzhanin, R. D. Svetogorov, E. V. Khramov, and A. D. Iovcheva* 600
- 

### Ecological Assessment and Regulation of Soil Pollution

- Assessment of Current Risks of Excess Heavy Metals Accumulation in Soils Based on the Critical Loads Concept (Review)  
*S. V. Koptsik and G. N. Koptsik* 615
- Approaches to the Regulation of Soil Pollution in Russia and Foreign Countries  
*A. S. Yakovlev and M. V. Evdokimova* 631
- 

### Remediation of Polluted Soils

- Development of a Microbial Consortium for Bioremediation of Oil-Contaminated Soils of the Middle Ob Region  
*A. A. Vetrova, S. Ya. Trofimov, R. R. Kinzhaev, N. A. Avetov, A. V. Arzamazova, I. F. Puntus, O. I. Sazonova, S. L. Sokolov, R. A. Streletskii, K. V. Petrikov, Ya. A. Delegan, V. A. Samoylenko, and A. E. Filonov* 642
- 
-

ИСТОЧНИКИ, ПУТИ  
И МАСШТАБЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

УДК 631.41:504.5

АНТРОПОГЕННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ СВОЙСТВ ПОЧВ  
ЛАНДШАФТОВ ТАЙМЫРА

© 2022 г. А. И. Сысо<sup>а, \*</sup>, Д. А. Соколов<sup>а, b</sup>, Т. И. Сиромля<sup>а</sup>, Ю. В. Ермолов<sup>а</sup>, И. Д. Махатков<sup>а, b</sup>

<sup>а</sup>Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, пр-т Акад. Лаврентьева, 8/2,  
Новосибирская область, Новосибирск, 630099 Россия

<sup>b</sup>Научно-исследовательский институт сельского хозяйства и экологии Арктики филиал ФИЦ  
Красноярский научный центр СО РАН, ул. Комсомольская, 1, Норильск, 663305 Россия

\*e-mail: syso@issa-siberia.ru

Поступила в редакцию 23.11.2021 г.

После доработки 14.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

В целях оценки экологического состояния и антропогенной трансформации почвенного покрова Таймыра изучены состав и свойства почв естественных и техногенных ландшафтов на северо-западе Среднесибирского плоскогорья и в Северо-Сибирской низменности. В техногенных ландшафтах исследованы литостраты сильнокаменистые (Skeletal Technosols) и органолитостраты торфяно-тяжелосуглинистые (Endoskeletal Technosols), в техногенно-нарушенных ландшафтах – подбуры (Spodic Cryosols), криоземы (Turbic Cryosols), хемокриоземы (Toxic Turbic Cryosol), хемолитоземы криогумусовые (Toxic Leptosols). В естественных ландшафтах низменности изучены криоземы, торфяно-криоземы (Histic Cryosols), торфяно-глееземы (Haplic Cryosols), аллювиальные (Fluvisols) и аллювиальные глеевые (Gleyic Fluvisols) почвы. На Таймыре располагается Таймыро-Норильская платиноидно-медно-никелевая провинция. Поэтому почвы Норильского промышленного района исходно или техногенно обогащены Cu, Ni, Co, Cr, S–SO<sub>4</sub>. В качестве региональных фоновых величин валового содержания тяжелых металлов и водорастворимых сульфатов предлагаются их значения (мг/кг почвы): для Северо-Сибирской низменности – Cu 45, Ni 45, Co 15, Cr 80, S–SO<sub>4</sub> 10; для Норильского промышленного района – Cu 75, Ni 90, Co 40, Cr 170, S–SO<sub>4</sub> 20.

*Ключевые слова:* деградация почв, оценка загрязнения, тяжелые металлы, сульфаты, фоновое содержание, региональные нормативы

DOI: 10.31857/S0032180X22050082

ВВЕДЕНИЕ

Изменение климата и промышленная деятельность на циркумполярных территориях вызывают трансформацию почвенного и растительного покрова и других компонентов арктических экосистем, чувствительных к воздействию природных и техногенных факторов [10–13, 23–30].

В российской арктической зоне многолетнее негативное техногенное механическое и химическое воздействие на почвенный и растительный покров естественных ландшафтов оказывают предприятия нефте- и газодобычи, добычи и переработки руд цветных и благородных металлов, других полезных ископаемых. В результате их деятельности в разных районах Арктики сформировались техногенные ландшафты с разрушенными и/или загрязненными почвами, техногенными грунтами, отвалами и др.

Мощными источниками экологически опасных поллютантов, прежде всего тяжелых метал-

лов (ТМ) – Cu, Ni, Co, а также SO<sub>2</sub>, служат предприятия по добыче и переработке сульфидных медно-никелевых руд. Установлено негативное воздействие на почвы, растения и животных наземных экосистем, компоненты водных экосистем газопылевых выбросов объектов ПАО “Горно-металлургическая компания “Норильский никель” (“ГМК “Норильский никель”) – комбинатов “Североникель” и “Печенганикель” на Кольском полуострове [2, 3, 10–13], предприятий на Таймыре [1, 8, 9, 20, 22].

В отличие от Кольского полуострова, где состав и свойства почв и их антропогенная трансформация в естественных и техногенных ландшафтах подробно изучены, на Таймыре, в том числе в Норильском промышленном районе (НПР), таких исследований проведено мало. Специфика почвообразования в естественных ландшафтах тундры Таймыра, свойств и элементного химического состава его почв описаны в работах Васильевской с соавт. [4–6]. Ими выявлено биоге-

ное обогащение тяжелыми металлами-микроэлементами (Mn, Ti, Co, Ni, Cu) поверхностных маломощных (0–4 (7) см) гумусовых и торфянистых (оторфованных) горизонтов тундровых почв, увеличение содержания меди, никеля, кобальта и хрома в почвах с утяжелением их гранулометрического состава, отсутствие четкой дифференциации содержания микроэлементов по профилю почв из-за криотурбации почвенной толщи. Весьма важным для познания и оценки пространственного изменения в почвенном покрове Западного Таймыра валового содержания микроэлементов является отмеченное закономерное его увеличение от наименьшего в районе р. Усть-Тареи, к среднему в долине р. Агапы и наибольшему в долине р. Косой, связываемое с Норильским медно-никелевым месторождением. На связь с ним указывают приведенные данные о возрастании в этом направлении содержания меди и никеля в почвах и почвообразующих породах.

Определение и оценка пространственного и профильного изменения содержания и статуса (форм химических соединений) меди, никеля и кобальта техногенных ландшафтов Норильского промышленного района [22] показали максимальную аккумуляцию ТМ в верхнем (0–5 см) слое почв. Она объяснялась накоплением в нем газопылевых техногенных выбросов, с которыми связывали чрезвычайно высокий уровень загрязнения территории г. Норильска и его окрестностей на расстоянии 4 км. Сильное загрязнение ТМ почв было выявлено на расстоянии 25 км и далее от границ города. В распределении ТМ в почвах, наряду с максимумом их содержания в поверхностном слое, в нижней части почвенного профиля вплоть до горизонта многолетней мерзлоты был выявлен второй максимум накопления ТМ. Его возникновение объяснялось исключительно переносом ТМ нисходящим током вод в надмерзлотный горизонт почв. При этом была проигнорирована возможная связь высокого содержания ТМ в нижней части профиля почв с Норильским медно-никелевым месторождением.

Исследования, проведенные ранее [8, 20], позволили определить влияние природных и антропогенных факторов на содержание микроэлементов в почвах, растениях и животных, поведение ТМ в системах почва–растение, газопылевые выбросы–почва–растение–животные. Полученные данные показали возможную связь высокого содержания ТМ в почвах и растениях с региональными рудопроявлениями, влияние свойств почв на подвижность ТМ в почвах и поступление их в растения, а также роль биологических факторов в аккумуляции ТМ в растительных и животных органах и тканях, миграции их в пищевой цепи.

Цель работы состоит в анализе данных многолетних почвенно-экологических исследований

состава и свойств почв естественных и техногенных ландшафтов на разных геоморфологических структурах Таймыра, в оценке экологического состояния почв, их антропогенной трансформации, с учетом региональной специфики почвообразования в районах рудопроявлений и загрязнения окружающей среды. Задачи работы : 1) оценка состава и свойств естественных, техногенно-нарушенных и техногенных почв на территориях с разным уровнем загрязнения окружающей среды и типом воздействия на почвенный покров; 2) определение закономерностей пространственного и профильного изменения состава и свойств почв, нормируемых химических веществ в них; 3) обоснование критериев оценки экологического качества почв Таймыра с учетом региональной специфики почвообразования и техногенного загрязнения.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования служили разные по генезису и условиям формирования почвы естественных и техногенных ландшафтов Таймыра. Они изучались в период 2010–2020 гг. при проведении почвенно-экологических исследований на различных промышленных и природных объектах в наиболее освоенной западной части полуострова (рис. 1).

Исследованы почвы 12-ти объектов двух регионов Таймыра – северо-западной части Среднесибирского плоскогорья и западной части Северо-Сибирской (Таймырской) низменности, существенно отличающихся в геологическом, геохимическом, экологическом отношениях [7, 14, 16]. Почвообразование протекает здесь на разных по генезису, свойствам, гранулометрическому, минералогическому и элементному химическому составу почвообразующих породах, в различных природных и техногенных условиях. К последним относятся механическое разрушение почв и создание почвоподобных тел, загрязнение окружающей среды газопылевыми выбросами, различными стоками и разливами от разных производств, но прежде всего объектов компании “Норильский никель”. Относительно их определены границы зон его воздействия на окружающую природную среду Таймыра, включающие импактные и буферные зоны, фоновые и условно-фоновые территории. В качестве центра загрязнения принят район Надеждинского металлургического завода (НМЗ), от которого в табл. 1 указаны направления и расстояния до объектов исследований.

На Среднесибирском плоскогорье объекты располагались на хребте Лонгдокойский Камень (Норильское плато) и горах Харыялах (плато Харыялах) с абсолютными высотами 200–600 м, а также в разделяющей их Норило-Рыбнинской (Норильской) долине (длиной 170 км, шириной 40–60 км, абсолютными высотами 30–200 м). В по-

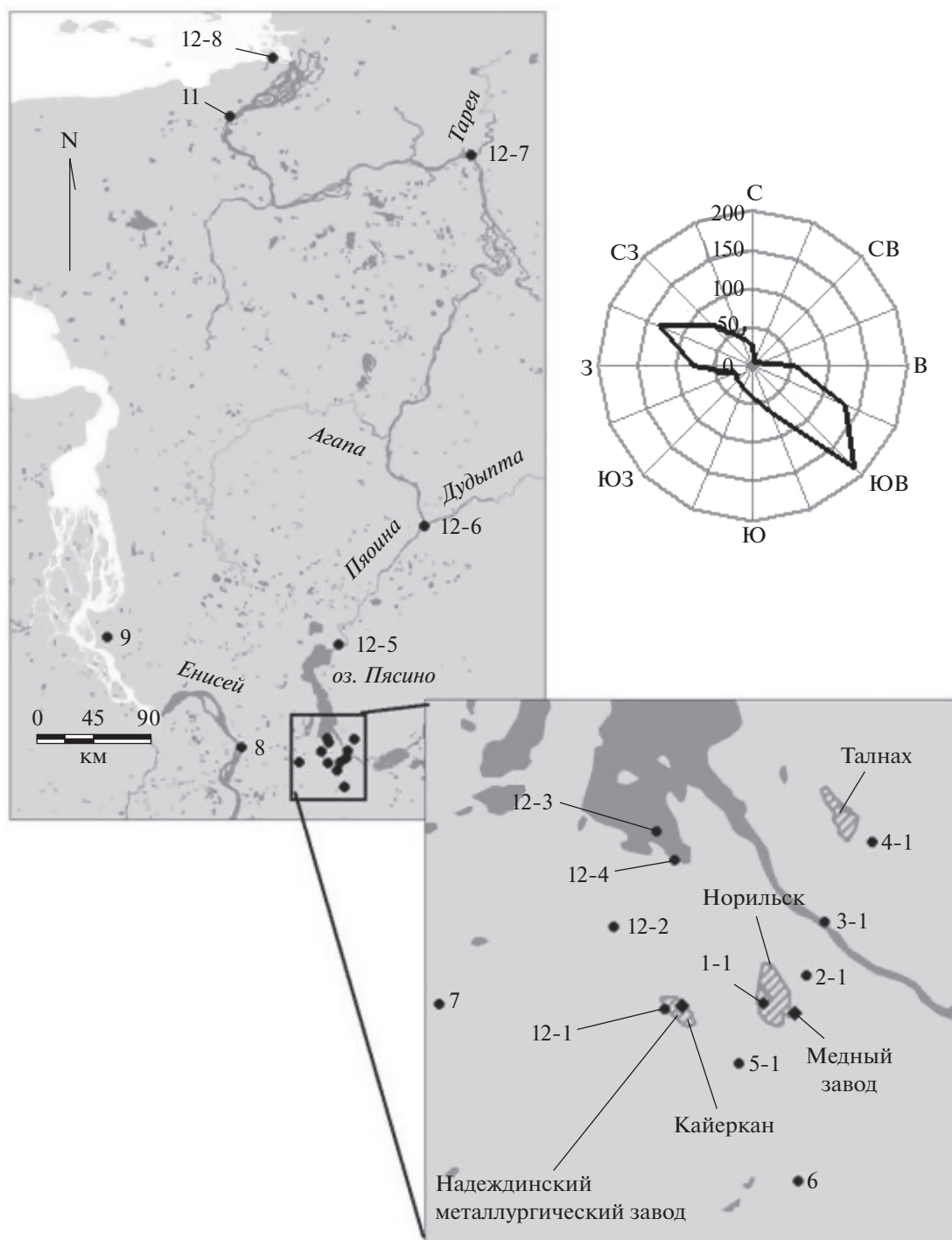


Рис. 1. Схема размещения объектов почвенно-экологических исследований на Таймыре.

следней находятся г. Норильск, реки Норильская, Амбарная, озеро Пясино и другие водоемы [14, 16, 18]. Здесь изучены почвы техногенных (т), техногенно-нарушенных (тн), условно-фоновых (уф) и фоновых (ф) ландшафтов НПР. К нему относятся: объект 1 – Норильская нефтебаза (участок (уч.) 1-1т – техногенный на литострате сильно-

скелетном с песчаным-легкосуглинистым мелкоземом (Spolic Technosols)); объект 2 – опытные поля НИИСХиЭА филиал ФИЦ КНЦ СО РАН в левобережной долине р. Норилка (уч. 2-1тн – техногенно нарушенный, естественный луг на криоземах (Turbic Cryosols)); объект 3 – правобережная долина р. Норилка до р. Талнах и Листвянка у подно-

**Таблица 1.** Общая характеристика объектов почвенных исследований

№ объекта	Участок	Направление	Расстояние, км	Основные типы почв	Год
1	1-1т	В	8	Литостраты	2010
2	2-1тн	В	15	Криоземы	2013
3	3-1тн	СВ	22	Подбуры	2013
4	4-1тн	СВ	26	Подбуры, криоземы	2013
5	5-1тн	ЮВ	8	Хемолитоземы	2016
6	6-1тн	ЮВ	15	Киоземы, хемокриоземы	2015–2016
	6-2уф	В	18	Подбуры	
7	7-1т	З	24	Органолитостраты	2010
	7-2уф			Криоземы	
8	8-1т	З	72	Литостраты	2010
	8-2уф			Криоземы	
9	9-1тн	СЗ	180	Криоземы	2012
	9-2ф–9-3ф			Криоземы	
10	10-1ф	С	250	Криоземы	2013
11	11-1ф–11-5ф	С	700	Глеезем, криоземы, болотные, аллювиальные	2014
12	12-1тн	С	0–5	Аллювиальные Торфяно-криоземы	2020
	12-2тн	С	14	Аллювиальные	
	12-3тн	С	24–28	Аллювиальные	
	12-4тн	С	31–33	Аллювиальные	
	12-5уф	С	111–118	Аллювиальные	
	12-6ф	С	256–258	Аллювиальные Торфяно-глеевые	
	12-7ф	С	626	Аллювиальные	
	12-8ф	С	941	Торфяно-глееземы, глееземы крио-турбированные	

зия гор у города Талнах (уч. 3-1тн – техногенно-нарушенный на подбурах (Spodic Cryosols)); объект 4 – гористые окрестности города Талнах (уч. 4-1тн – техногенно-нарушенный на подбурах (Spodic Cryosols), криоземах (Turbic Cryosols)); объект 5 – лицензионный участок месторождения Норильск 1 (уч. 5-1т – техногенно-нарушенный на хемолитоземе криогумусовом легкосуглинистом (Toxic Leptosols)); объект 6 – лицензионный участок Черногорского месторождения в северо-восточной части хребта Лонгдокойский Камень (уч. 6-1тн – техногенно-нарушенный на криоземах (Turbic Cryosols) и хемокриоземах (Toxic Turbic Cryosols), уч. 6-2уф – условно-фоновый на подбурах (Spodic Cryosols)).

Западнее г. Норильска, на Северо-Сибирской низменности изучены: объект 7 – почвы топливно-заправочного комплекса аэропорта Алыкель и прилегающей к нему ненарушенной территории (уч. 7-1т – техногенный на органолитострате торфяно-тяжелосуглинистом маломощном (Spolic

Technosols), уч. 7-2уф – условно-фоновый на криоземах грубогумусовых средне- и тяжелосуглинистых, торфяно-криоземах среднесуглинистых (Turbic Cryosols)); объект 8 – Дудинская нефтебаза в г. Дудинка (уч. 8-1т – техногенный на литострате скелетном с песчаным-легкосуглинистым мелкоземом (Spolic Technosols), уч. 8-2уф – условно фоновый на криоземах грубогумусовых (Turbic Cryosols)); объект 9 – Пайяхское нефтяное месторождение в верховьях реки Пайяха (уч. 9-1тн – техногенно-нарушенный, уч. 9-2ф и 9-3ф – фоновые на криоземах и торфяно-криоземах (Turbic Cryosols)).

На Северо-Сибирской низменности изучены: объект 10 – почвы естественных ландшафтов в устье реки Дудыпта (уч. 10-1ф – фоновый на криоземах и торфяно-криоземах (Turbic Cryosols и Histic Cryosols)); объект 11 – верховье устья реки Пясины на Пясинском кластере заповедника “Большой Арктический” (фоновые уч. 11-1ф–11-5ф, где в поймах и на надпойменных террасах сформиро-

вались аллювиальные (Fluvisols) и аллювиальные глеевые (Gleyic Fluvisols) почвы, торфяно-глееземы (Haplic Cryosols), а на коренном берегу криоземы (Turbic Cryosols).

Наиболее полно исследованы состав и свойства техногенно-нарушенных и фоновых аллювиальных и тундровых почв трансекты юг-север Таймыра объекта 12 – на разноудаленных от Надеждинского завода в НПР участках Норило-Пясинской озерно-речной системы до Карского моря. Изученные 60 ключевых участков с пробными площадками и разрезами объединены в 8 участков (12-1тн–12-8ф) по общности загрязнения, состояния почвенного и растительного покрова.

Изучение почв трансекты юг-север Таймыра представляло особый научный интерес, поскольку его участки испытывают различный уровень техногенного воздействия, расположены на разных геоморфологических структурах и отличаются между собой по состоянию почвенного и растительного покрова. В долинах рек Амбарная, Далдыкан, Пясины (на уч. 12-1тн–12-7ф) почвенный покров формируют аллювиальные (Fluvisols), аллювиальные глеевые (Gleyic Fluvisols), аллювиальные гумусовые (Folic Fluvisols) почвы, а на уч. 12-1тн еще и торфяно-криоземы (Histic Cryosols), торфяно-глеевые (Histic Gleysols) почвы. На берегу Карского моря (уч. 12-8ф) почвенный покров образуют торфяно-глееземы и торфяно-глееземы криотурбированные (Histic Cryosols), глееземы криотурбированные (Dystric Gleysols).

Важным для понимания различий экологического состояния почв долин рек Далдыкан, Амбарная и прилегающих к ним территорий НПР является то, что они формируются с участием техногенных пород среди техногенных ландшафтов, при перепаде высот между уч. 12-1тн и 12-2тн в 140 м или до 10 м/км. В таких условиях реки имеют сильные течение и энергию переноса растворенных и взвешенных веществ, а ландшафты – потенциально хорошую дренируемость и способность к самоочищению от поллютантов за счет их выноса с тальми и ливневыми водами. В переходной к Северо-Сибирской низменности зоне, расположенной между уч. 12-2тн и 12-3тн перепад высот меньше – около 10 м или до 0.7 м/км. Далее на уч. 12-4тн р. Амбарная становится равнинной, в южной части озера Пясино. Снижение энергии речных вод уменьшает их способность переносить поллютанты и усиливает осаждение последних в донные отложения рек и почвы их долин.

Отбор почвенных проб на топографически привязанных пробных площадках объектов исследований проводили стальной или пластиковой лопаткой в полиэтиленовые мешки. Площадки характеризовали типичные техногенные или техногенно-нарушенные участки объекта, сходные по положению в ландшафте с условно-фоно-

выми или фоновыми участками. Для лабораторных исследований почв объединенные образцы отбирали преимущественно из слоя 0–20 см, а при возможности из слоев 0–5(10) и 5(10)–20 см. В разрезах пробы отбирали по генетическим горизонталам почвы до мерзлого слоя (40–70 см).

Подготовка почвенных проб к анализам включала их высушивание до состояния воздушно-сухого вещества, растирку фарфоровым пестиком в фарфоровой ступке, просеивание через сито с ячейками 1 мм для получения мелкозема на исследования и определения скелетных частиц. Для определения органического вещества мелкозем дополнительно растирали в агатовой ступке и просеивали через сито 0.25 мм, а для атомно-эмиссионного анализа пробы растирали до состояния пудры.

Все лабораторные исследования почв выполнены по действующим в России стандартным методикам, на поверенных приборах и оборудовании.

Потенциометрическим методом измеряли реакцию среды солевой суспензии при отношении почва : раствор 1 : 2.5 ( $pH_{KCl}$ ), а также – водной вытяжки при отношении почва : раствор 1 : 5 ( $pH_{H_2O}$ ). Колориметрическим методом определяли концентрацию обменного алюминия, гравиметрическим – сухой остаток водной вытяжки (СО) и содержание в ней сульфатной серы ( $S-SO_4$ ), капиллярным электрофорезом – концентрацию сульфат- и других ионов.

Гранулометрический состав, в основном содержание физической глины (частиц  $<0.01$  мм) в почвах, определяли пипеточным методом, органического вещества (ОВ) – окислением смесью 0.4 н.  $K_2Cr_2O_7$  в разбавленной (1 : 1)  $H_2SO_4$  при нагревании до  $125^\circ C$  в сушильном шкафу.

Общее (валовое) содержание макро- и микроэлементов в основном определяли методом оптической атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием дугового аргонного двухструйного плазмотрона, спектрометра (PGS-2) и многоканального анализатора эмиссионных спектров. Предварительно пробы озоляли в муфельной печи при температуре  $+450^\circ C$ .

Методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии в зольных растворах после кислотного разложения почвенных образцов определяли валовое содержание металлов, а концентрация их подвижной формы – в экстракте из почв 1 М ацетатно-аммонийным буферным раствором с  $pH$  4.8 (1 М  $CH_3COONH_4$ ) при отношении почвы к раствору 1 : 10.

Содержание в почвах нефтепродуктов (НП), экстрагируемых гексаном, определяли флуориметрическим методом.

Калибровку приборов и контроль точности измерений химических элементов в почвах выпол-

няли по аттестованным значениям их массовой доли в стандартных образцах почв и растений. Относительная погрешность измерений была в пределах 10%.

Результаты измерений приведены в расчете на сухое вещество почв, химических элементов – на элемент.

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью пакета программ Microsoft Excel и Statistika 10.0. В таблицах указаны медианные (для одного генетического горизонта) и медианные взвешенные (для нескольких горизонтов в слое) значения показателей состава и свойств почв. На рисунках приведены медианы, первый–третий квартили, минимальные–максимальные значения и выбросы. Корреляционный анализ проводили с использованием коэффициента ранговой корреляции Спирмена ( $r_s$ ), в отдельных случаях дополнительно использовали регрессионный метод. Во всех процедурах статистического анализа критический уровень значимости  $p$  принимали равным 0.05.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований показали, что почвы естественных и техногенных ландшафтов Таймыра существенно различаются по составу и свойствам (табл. 2). Реакция среды почв варьирует от средне- и слабокислой  $pH_{KCl}$  4.6–5.5 и 5.1–5.5 до близкой к нейтральной и нейтральной  $pH_{KCl}$  5.6–6.0 и 6.0–7.0 соответственно, характерной для тундровых почв Таймыра, по мнению Васильевской [4]. Между значениями  $pH_{H_2O}$  и  $pH_{KCl}$  обнаружены различия в 0.3–1.8 ед.  $pH$ , вероятно, обусловленные насыщенностью почвенного поглощающего комплекса ионами  $H^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ .

Очень сильнокислые почвы ( $pH_{KCl} < 4.0$ ) выявлены в наиболее техногенно-нарушенных ландшафтах, подобных техногенным пустошам. Сильная кислотность почв предполагает высокую подвижность и концентрацию в них ТМ и фитотоксичного обменного алюминия ( $Al^{3+}$ ) [12]. Очень высокая концентрация последнего установлена в почвах пробных площадок вблизи (до 5 км) НМЗ – уч. 12-1тн, где  $pH_{KCl} < 3.0$ , а растительность отсутствовала, либо была сильно угнетена (рис. 2). Сильнокислые почвы, выявленные на объектах исследований, для условий произрастания на них растений нуждаются в проведении хемотабиллизации, включающей известкование почв [12, 13].

В Норильском промышленном районе есть несколько причин возникновения сильной кислотности техногенно-нарушенных почв. Первой причиной может быть образование в почвах серной кислоты и ее солей из серы и диоксида серы

техногенных газопылевых выбросов и водных сбросов, приводящее к подкислению почв, обогащению их подвижными, в том числе водорастворимыми, солями, содержащими  $S-SO_4$  и ТМ. Другой причиной этого считают окисление сульфидных медно-никелевых руд, отходов их добычи и переработки, с чем связывают повышенную минерализацию речных вод и концентрацию в них сульфатов и ТМ [1, 18].

В литостратах Норильской нефтебазы (уч. 1-1т) и органолитостратах Дудинской нефтебазы (уч. 8-1т) обнаружена слабощелочная реакция среды, возможно, обязанная присутствию в них карбонатов и карбонатов, из покровных и горных пород Таймыра. Наличие этих минералов в почвах и почвообразующих породах объясняет отмеченную ранее естественную близкую к нейтральной реакцию среды ( $pH_{H_2O}$  6.5–7.5) фоновых почв [4] и поверхностных вод [1] на его территории, а также может служить основой потенциальной буферности почв по отношению к  $SO_2$  и другим кислотным компонентам техногенных газопылевых выбросов, в том числе ТМ.

Гранулометрический состав почв Таймыра широко варьирует – от песчаного до тяжелосуглинистого (табл. 2, рис. 2). Его особенность – малое содержание илистых частиц ( $< 0.001$  мм), медиана которого 5.8%, а варьирование от 0.7 до 10.1%. Глинистые минералы в почвах Таймыра слабо изучены, но установлено, что в горных подбурях велика доля гидрослюд, а в тундровых почвах Северо-Сибирской низменности – монтмориллонита [4]. Невысокое содержание в почвах глинистых минералов и органического вещества предполагает их незначительную способность сорбировать ТМ и другие поллютанты.

В почвах естественных ландшафтов фоновых территорий Северо-Сибирской низменности низкое содержание легкорастворимых солей, их сухой остаток в водной вытяжке, как правило, менее 0.05%, но он возрастает до 0.1% в направлениях на север к Карскому морю и на юг к г. Норильску.

По агрохимическим нормативам содержание  $S-SO_4$  в почвах Средне-Сибирской низменности в основном низкое (менее 6 мг/кг), но иногда возрастающее до среднего (6.1–12.0 мг/кг). Пространственное изменение содержания  $S-SO_4$  в почвах Таймыра аналогично описанному для солей и отражает зависимость его от природных и техногенных факторов. К первым относятся засоленные морские осадочные отложения низменности и морские соли, ко вторым – газопылевые выбросы и стоки предприятий НПП, а также продукты выветривания руд, отвалов горных пород и хвостохранилищ (табл. 2, рис. 2).

Содержание нефтепродуктов в фоновых почвах в основном низкое, иногда достигающее 20 мг/кг. В



**Таблица 2.** Медианные значения показателей состава и свойств почв естественных и техногенных ландшафтов Таймыра

Участок	Слой, см	Выборка, <i>n</i>	рН <sub>KCl</sub>	Частицы <0.01 мм, %	ОВ, %	рН <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	СО, %	S		НП	
								мг/кг		мг/кг	
1-1г	0–20	9	7.6	12.8	6.6	—*	—	—	—	395	—
2-1гн	0–20	3	6.2	21.3	24.0	6.9	0.11	69	—	32	—
3-1гн	0–20	3	5.0	17.8	3.8	5.8	0.13	45	—	<5	—
4-1гн	0–20	4	5.6	17.9	4.7	6.3	0.12	30	—	<5	—
5-1гн	0–5	6	3.8	33.1	6.0	—	—	<6	—	<5	—
	5–20	6	3.7	29.7	5.2	—	—	<6	—	<5	—
	0–20	6	3.7	30.5	5.4	—	—	<6	—	<5	—
6-1гн	0–5	15	5.3	19.9	24.8	—	—	—	—	—	—
	5–20	15	5.7	25.2	10.6	—	—	—	—	—	—
	0–20	15	5.6	22.6	9.0	—	—	—	—	—	—
6-2уф	0–20	4	3.7	19.4	7.4	—	—	—	—	—	—
7-1г	0–20	16	4.6	49.5	4.1	—	—	—	—	7	—
7-2уф	0–10	4	5.1	25.0	14.7	—	—	—	—	7	—
	10–20	4	5.7	47.4	6.2	—	—	—	—	<5	—
	40–60	4	6.1	47.6	3.8	—	—	—	—	<5	—
8-1г	0–20	8	7.8	10.3	1.4	—	—	—	—	66	—
8-2уф	0–20	7	7.5	21.5	1.6	—	—	—	—	6	—
9-1гн	0–20	8	5.0	35.9	3.3	6.1	0.06	14	—	29	—
9-2ф	0–20	20	4.9	34.9	1.4	6.3	0.04	9	—	7	—
9-3ф	0–20	8	4.2	24.3	0.6	5.9	0.02	4	—	3	—
10-1ф	0–20	6	5.2	27.5	3.4	6.7	0.04	9	—	7	—
11-1ф	0–20	5	4.8	23.2	3.1	5.9	0.04	1	—	6	—
11-2ф	0–20	11	5.9	13.9	0.8	7.2	0.03	1	—	10	—
11-3ф	0–20	1	6.3	25.4	0.8	7.1	0.05	2	—	9	—
11-4ф	0–20	2	—	—	34.0	—	—	—	—	—	—
	35–47	2	5.0	35.1	4.0	6.6	0.02	1	—	<5	—
11-5ф	0–20	6	5.2	27.5	3.4	6.8	0.04	1	—	7	—
12-1гн	0–5	6	2.6	18.8	3.6	2.9	0.94	1720	—	30	—
	5–20	7	5.0	17.4	2.1	6.6	0.15	111	—	38	—
	30–40	3	5.1	22.7	2.0	6.5	0.09	90	—	5	—
12-2гн	0–5	2	6.4	15.8	1.9	7.2	0.23	329	—	68	—
	5–20	2	7.0	9.2	1.3	7.8	0.09	39	—	8	—
12-3гн	0–10	3	5.0	28.8	4.7	6.1	0.25	342	—	258	—
	10–20	3	5.6	29.3	4.1	6.6	0.13	159	—	110	—
	50–60	2	5.9	32.8	2.6	7.4	0.08	50	—	<5	—
12-4гн	0–10	4	5.8	21.2	3.6	6.7	0.26	452	—	75	—
	10–20	4	5.8	15.1	1.8	6.8	0.62	624	—	75	—
12-5уф	0–5	3	4.8	36.2	4.5	6.3	0.13	19	—	15	—
	5–20	5	4.7	32.4	3.1	6.5	0.07	10	—	9	—
	20–45	3	5.6	27.1	1.5	7.4	0.07	16	—	13	—
	50–70	4	6.0	31.4	1.3	7.8	0.06	5	—	6	—
12-6ф	0–10	2	4.8	9.5	5.0	6.4	0.04	2	—	<5	—
	10–20	2	4.8	9.5	0.6	6.4	0.03	2	—	<5	—

Таблица 2. Окончание

Участок	Слой, см	Выборка, <i>n</i>	рН <sub>KCl</sub>	Частицы <0.01 мм, %	ОВ, %	рН <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	СО, %	S	НП
								мг/кг	
12-7ф	0–10	2	6.2	5.2	0.4	7.3	0.04	5	<5
	10–20	2	6.4	10.8	1.0	7.4	0.04	5	<5
12-8ф	0–10	2	5.2	20.5	6.3	6.4	0.07	7	<5
	10–20	2	5.6	23.5	4.3	6.8	0.09	7	<5

Примечание. Здесь и далее прочерк – значение не определено.

литостратах территории Норильской нефтебазы (уч. 1-1т), а также в почвах пойм рек (уч. 12-1тн–12-4тн) обнаружены наибольшие количества нефтепродуктов, которые, однако, не превышали величин допустимого остаточного их содержания в антропогенных почвоподобных образованиях земель промышленности (5000 мг/кг), а также в почвах земель водного фонда (500 мг/кг) тундры и лесотундры, принятых в Ненецком автономном округе [17].

В элювиальных почвах уч. 12-1тн–12-4тн отмечено сходство картин пространственного и профильного распределения нефтепродуктов, S–SO<sub>4</sub> и легкорастворимых солей. Высокая концентрация этих поллютантов в почвах прослеживается на расстоянии более 33 км – до устья реки Амбарная, впадающей в озеро Пясино (уч. 12-4тн). Только на его северном берегу, в истоках реки Пясино, на расстоянии более 111–118 км от г. Норильска на уч. 12-5уф в 0–5 см слое почв содержание водорастворимых солей, S–SO<sub>4</sub>, нефтепродуктов приближается к фоновому для почв естественных ландшафтов Северо-Сибирской низменности (табл. 2, рис. 2). В целом, фоновым для почв Таймыра можно считать содержание легкорастворимых солей 0.1%, S–SO<sub>4</sub> – 10(20), нефтепродуктов – 20(40) мг/кг.

Установлено существенное различие почв геоморфологических структур естественных и техногенных ландшафтов Таймыра не только по основным свойствам и составу, но и по валовому содержанию Cu, Ni, Co и Cr, концентрации их подвижной формы, ее доле в валовом содержании ТМ, характеризующей их подвижность и доступность растениям (табл. 3).

Эти различия почв Таймыра обусловлены, по нашему мнению, расположением на его территории Таймыро-Норильской платиноидно-медно-никелевой провинции, длиной около 2000 км и шириной около 250 км, с сульфидными медно-никелевыми месторождениями. Они сосредоточены в рудных полях, связанных с дифференцированными интрузиями габбро-диоритов. Рудоносные интрузии Норильск I, Норильск II, Черногорская находятся в Норильском рудном поле, а Талнахская и Хараелахская – в Талнахском [19].

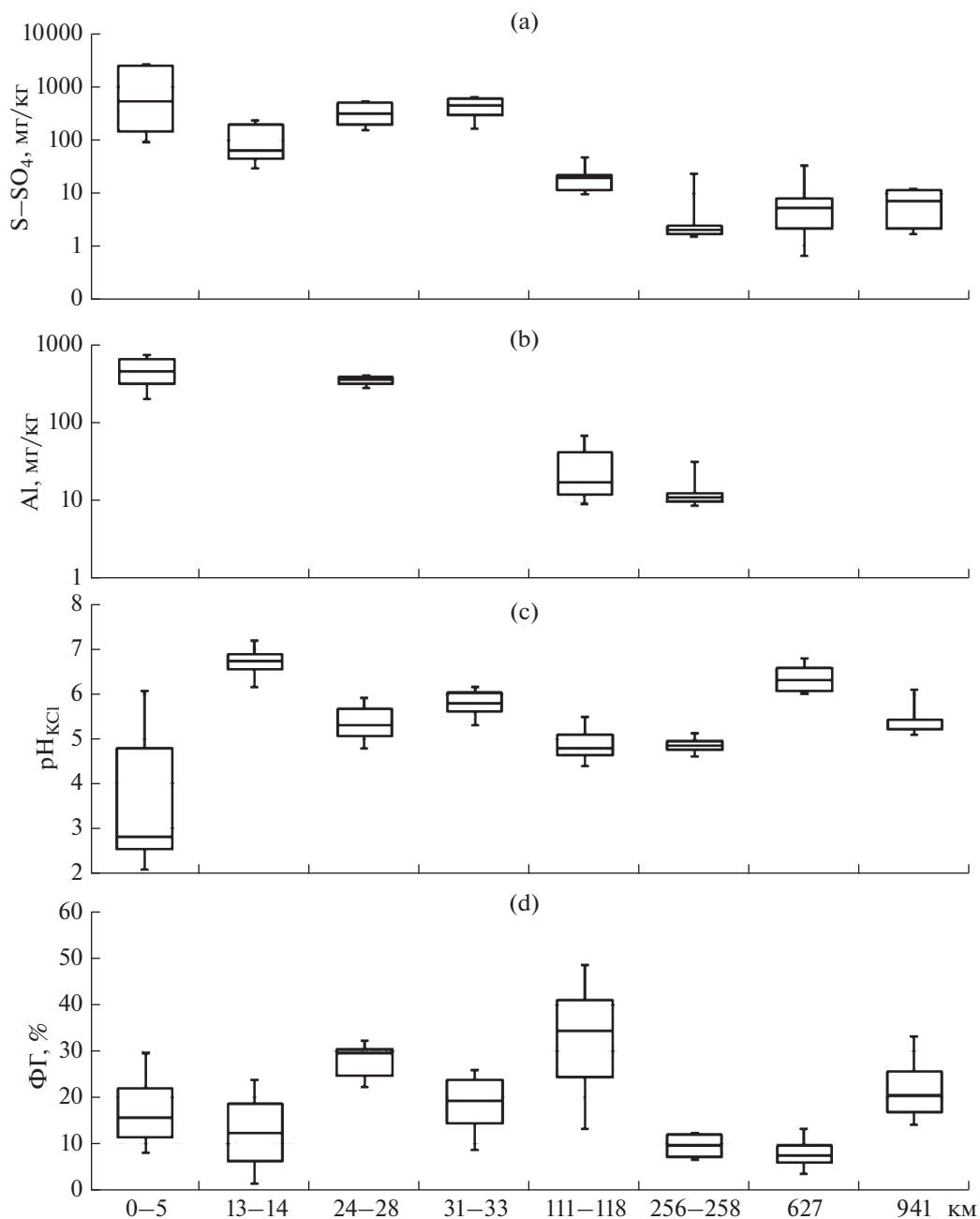
Рудные месторождения, их ореолы рассеяния и оруденения располагаются на разной глубине, иногда выходя на поверхность и влияя на минералогический и элементный химический состав почв плоскогорья и низменности. Почвы естественных ландшафтов в основном формируются на покровных отложениях флювиогляциального, моренного и морского генезиса, подстилаемых более древними породами. На плоскогорье почвообразование идет и на элювиально-делювиальных образованиях.

Рудопроявления предопределили превышение в почвах естественных ландшафтов Таймыра значений среднего валового содержания (кларка) Cu, Ni, Co и Cr в почвах мира, приведенных Кабата-Пендиас [26].

Наибольшее валовое количество Cu, Ni, Co и Cr и концентрации их подвижной формы имели техногенные и техногенно-нарушенные почвы Норильского промышленного района. Это почвы объектов 1-7, участки 12-1тн–12-4тн объекта 12, где валовое содержание Cu и Ni превышало значения ориентировочно допустимых концентраций (ОДК), а концентрации подвижной формы Cu, Ni и Cr – предельно допустимые (ПДК). Несмотря на 5–10-кратное превышение в техногенно-загрязненных почвах кларка кобальта, концентрация его подвижной формы превышала ПДК только в 0–5 и 0–10 см слое почв уч. 12-1тн и 12-3тн. В других горизонтах и почвах количество его подвижной формы было невелико, что говорит о низкой подвижности элемента. В большинстве почв естественных ландшафтов в Северо-Сибирской низменности имели концентрации подвижных Cu, Ni, Co и Cr меньше ПДК, а для кобальта были низкими по агрохимическим нормативам.

Высокое содержание ТМ в почвах и грунтах НПР связано как с месторождениями руд, так и с продуктами их добычи и переработки, загрязнением окружающей среды газопылевыми выбросами и стоками.

Результаты геологических изысканий показали, что в Норильском районе в породах интрузивных комплексов содержание ТМ варьирует в широких диапазонах и составляет (в мг/кг)



**Рис. 2.** Пространственное изменение состава и свойств в слое почв 0–20 см. Трансекта юг-север Таймыра: а – концентрация S–SO<sub>4</sub>; б – концентрация обменного алюминия; в – рН<sub>KCl</sub>; д – содержание частиц <0.01 мм.

Cu 81–39300, Ni 34–29950, Co 33–1455, Cr 17–1160; в базальтах свит – Cu 24–155, Ni 24–245, Co 38–53, Cr 35–311 [16]; в рудах (%) месторождения Норильск во вкрапленных рудах – Cu 0.5, Ni 0.4, Co 0.01–0.03, а в жильных рудах – Cu 3.6–8.0, Ni 3.8–7.8; в рудах месторождения Талнахское во вкрапленных рудах – Cu 1.1, Ni 0.4, а в богатых рудах – Cu 4.0, Ni 2.6 [16]; в сульфидных рудах месторождения Норильск-1 – Cu 4.0–28.0%, Ni 3.5–7.1%, Co 660–1270 мг/кг, S 30.0–34.0% [15]; в осадочных и иных породах нижнего тече-

ния р. Микчангда (мг/кг) – Cu 111–2919, Ni 127–2439, Co 48–163 [14]. От этих пород многие почвы НПР унаследовали высокое содержание Cu, Ni, Co и Cr.

Одним из следствий промышленной деятельности в Норильском промышленном районе является распространение на его территории, в том числе в г. Норильске, толщ техногенных грунтов, содержащих (мг/кг) Cu 513–3893, Ni 733–5867, Co 64–157, Cr 378–1200 [21]. От этих грунтов, техногенных газопылевых выбросов, интрузивных

**Таблица 3.** Медианные значения содержания тяжелых металлов в почвах естественных и техногенных ландшафтов Таймыра, мг/кг

Участок	Слой, см	Cu	Ni	Co	Cr
1-1г	0–20	3560/–*	3984/–	–/–	–/–
2-1гн	0–20	549/–	391/–	63/–	55/–
3-1гн	0–20	401/–	339/–	49/–	135/–
4-1гн	0–20	268/–	686/–	–/–	123/–
5-1гн	0–5	280/–	155/–	–/–	–/–
	5–20	41/–	56/–	–/–	–/–
	0–20	96/–	81/–	–/–	–/–
6-1гн	0–5	674/7.5	629/7.5	64/1.6	125/<0.5
	5–20	42/0.9	69/2.4	29/0.9	176/<0.5
	0–20	167/3.4	186/3.6	38/1.1	175/<0.5
6-2уф	0–20	51/3.3	123/6.4	29/1.4	91/<0.5
7-1г	0–20	41/–	57/–	–/–	–/–
7-2уф	0–10	519/–	636/–	–/–	–/–
	10–20	248/–	172/–	–/–	–/–
	40–60	178/–	108/–	–/–	–/–
8-1г	0–20	86/–	73/–	–/–	–/–
8-2уф	0–20	35/–	48/–	–/–	–/–
9-1гн	0–20	43/–	46/–	16/–	98/–
9-2ф	0–20	31/–	42/–	16/–	84/–
9-3ф	0–20	16/–	15/–	6/–	57/–
10-1ф	0–20	33/–	54/–	14/–	62/–
11-1ф	0–20	161/3.0	36/3.6	15/1.7	89/<0.5
11-2ф	0–20	82/2.7	35/1.6	14/1.2	72/<0.5
11-3ф	0–20	190/2.7	49/6.8	17/0.9	96/<0.5
11-4ф	0–20	48/3.6	54/2.9	10/<0.1	46/<0.5
	35–47	61/–	41/–	16/<0.1	63/<0.5
11-5ф	0–20	52/5.0	44/2.9	17/0.9	86/<0.5
12-1гн	0–5	3065/178.0	1092/321.0	113/13.0	196/49.7
	5–20	2040/47.2	904/67.4	112/0.5	225/47.5
	30–40	447/7.8	264/2.0	69/0.1	253/1.2
12-2гн	0–5	951/49.3	768/56.9	111/3.0	152/36.4
	5–20	796/18.6	546/27.9	71/0.6	218/21.5
12-3гн	0–10	1710/133	1180/161	139/6.3	185/40.5
	10–20	1315/68.7	560/60.2	70/1.0	169/17.4
	50–60	172/4.4	133/1.8	51/0.1	181/<0.5
12-4гн	0–10	2835/80.0	1040/133.9	121/4.3	266/38.8
	10–20	1500/90.2	708/57.8	81/1.6	134/41.3
12-5уф	0–5	515/20.6	299/24.1	65/0.2	134/2.4
	5–20	163/8.9	140/1.3	50/0.2	145/1.3
	20–45	149/6.5	120/2.4	46/0.2	160/<0.5
	50–70	124/2.9	113/0.7	44/0.1	104/<0.5
12-6ф	0–10	44/3.3	66/1.2	19/0.1	100/<0.5
	10–20	30/1.3	48/0.5	13/0.1	97/<0.5
12-7ф	0–10	70/0.9	85/0.1	16/0.1	53/<0.5
	10–20	44/1.7	67/0.6	16/0.1	91/1.3

Таблица 3. Окончание

Участок	Слой, см	Cu	Ni	Co	Cr
12-8ф	0–10	63/0.8	79/1.8	17/0.6	104/1.5
	10–20	63/1.0	76/2.1	18/0.7	112/2.2
Кларк [26]		39/–	29/–	11/–	60/–
ОДК(ПДК)		132/3.0	80/4.0	–/5.0	–/6.0

Примечание. Над чертой – валовое содержание, под чертой – содержание подвижной формы элемента.

пород в горных отвалах месторождений, использованных в качестве щебеночного покрытия, техногенные почвы НПР унаследовали очень высокое содержание ТМ, выявленное ранее [22].

Нами установлено достоверно большее содержание Cu, Ni, Co и Cr в 0–5(10) см слое, по сравнению с нижележащими слоями почв на уч. 6-1т, 7-2уф, 12-1тн–12-4тн (табл. 3). Очень высокое содержание меди и никеля в 0–20 см слое литостратов Норильской нефтебазы (уч. 1-1т) мы объясняем использованием щебня из отвалов горных пород рудных месторождений и загрязнением почв техногенными газопылевыми выбросами. По сравнению с литостратами Норильской нефтебазы, в органолитостратах Дудинской нефтебазы (уч. 8-1т) содержание меди и никеля меньше в 5 раз, а в криоземах (уч. 8-2уф) – в 10 раз. Последнее подтверждает вывод о том, что за пределами Норильского промышленного района, в Северо-Сибирской низменности, почвы техногенных и естественных ландшафтов имеют иные свойства и существенно более низкое содержание ТМ.

Различия свойств и состава почв разных геоморфологических структур Таймыра, обусловленные природными и антропогенными факторами почвообразования, хорошо просматриваются при анализе их изменения в почвах трансекты юг–север Таймыра (рис. 2–4). Наибольшие величины общего содержания Cu, Ni, Co и Cr и концентрации их подвижной формы обнаружены в поверхностном 0–20 см слое и лежащих на глубине 30–70 см слоях почв на удалении до 33 км от Надеждинского завода, в пределах НПР на участках 12-1тн–12-4тн (рис. 3 и 4).

За пределами НПР, в Северо-Сибирской низменности, на уч. 12-5уф (111–118 км), в почвах истоков реки Пясины на севере озера Пясино установлено высокое содержание ТМ. Но его мы связываем не столько с техногенным загрязнением почв, сколько с близ расположенными оруденениями сульфидных руд, содержащими Cu 100–7000, Ni 100–500, Co 20–300 мг/кг и связанными с Талнахским и другими рудными месторождениями на западном склоне Хараелахских гор [16]. Этим можно объяснить высокое содержание Cu, Ni, Co и Cr в слое 50–70 см на уч. 12-5уф, а также увеличение с севера на юг содержания в почвах

ТМ, установленное ранее [4–6]. С рудопроявлениями мы связываем высокое содержание Cu и Ni в слое 40–60 см криоземов на уч. 7-2уф, а не только с их миграцией из 0–5 см слоя почв, как полагают другие исследователи [22].

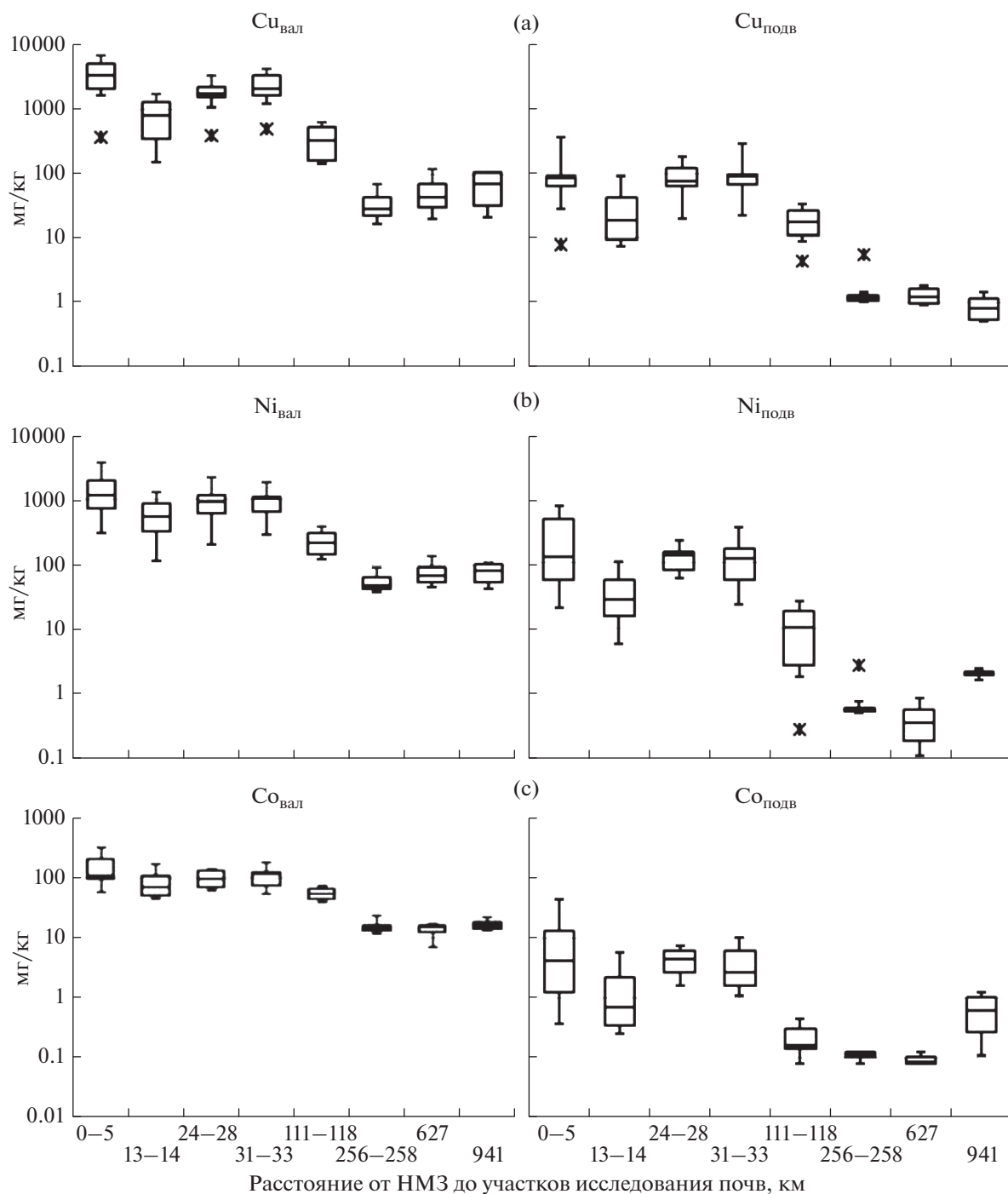
Оценка количества химических веществ, подлежащих экологическому нормированию и контролю, в генеральной выборке ( $n = 98$ ) данных их определения в фоновых почвах естественных ландшафтов Северо-Сибирской низменности показала следующие их минимальные и максимальные значения, среднеарифметические и медианные величины соответственно (мг/кг): нефтепродукты – <5–35, 12, 7; S–SO<sub>4</sub> – 0.3–30.0, 6.3, 5.0; валовое содержание Cu – 4–353, 66, 44; Ni – 9–148, 52, 44; Co – 3–50, 18, 15; Cr – 37–177, 84, 80.

В фоновых и условно-фоновых почвах естественных ландшафтов Норильского промышленного района в генеральной выборке ( $n = 61$ ) для некоторых химических веществ установлены следующие их минимальные и максимальные значения, среднеарифметические и медианные величины соответственно (мг/кг): нефтепродукты – <5–93, 19, 18; S–SO<sub>4</sub> – 5–91, 30, 15; валовое содержание Cu – 29–422, 106, 75; Ni – 40–349, 110, 95; Co – 20–69, 37, 38 мг/кг; Cr – 52–253, 160, 176 мг/кг.

Установленные параметры содержания химических веществ в фоновых почвах естественных ландшафтов Таймыра позволяют предложить региональные фоновые значения концентрации нефтепродуктов и водорастворимых сульфатов, валового количества ТМ для оценки загрязнения почв Средне-Сибирской низменности и Норильского промышленного района (табл. 4).

Полученные результаты лабораторных исследований почв трансекты юг–север Таймыра позволили рассчитать коэффициенты корреляции между валовым содержанием Cu, Ni, Co, Cr в почвах и их свойствами. Однако расчеты не выявили статистически значимых связей между ними. Это говорит о том, что элементный химический состав почв Таймыра, вероятно, сильно зависит от других факторов, в том числе их минералогического состава, специфики загрязняющих почвы веществ.

В целях определения влияния свойств почв на концентрацию в них подвижных форм химиче-

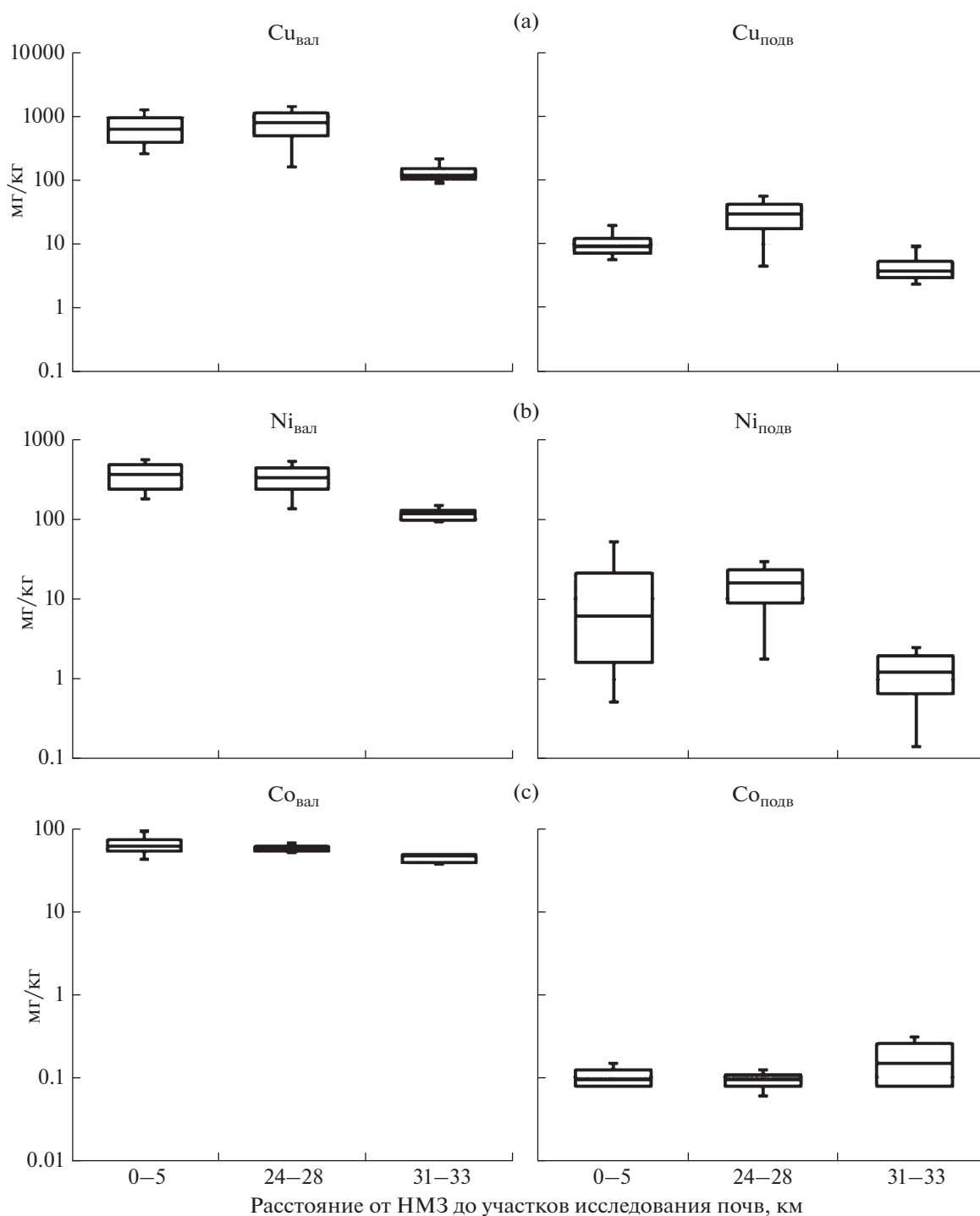


**Рис. 3.** Пространственное изменение содержания Cu, Ni и Co в слое 0–20 см аллювиальных почв трансекты юг–север Таймыра:  $Cu_{\text{вал}}$ ,  $Ni_{\text{вал}}$ ,  $Co_{\text{вал}}$  – валовое содержание;  $Cu_{\text{подв}}$ ,  $Ni_{\text{подв}}$ ,  $Co_{\text{подв}}$  – содержание подвижной формы.

ских элементов рассчитаны коэффициенты корреляции между обменной и актуальной кислотностью, содержанием ОБ, частиц физической глины (ФГ) и ила (ИЛ), с одной стороны, и содержанием в почвах водорастворимых сульфатов ( $S-SO_4$ ) и обменного Al, концентрациями подвижной формы Cu, Ni, Co и Cr, их подвижно-

стью – доли (%) в валовом содержании элементов (Cu, Ni, Co, Cr), с другой стороны (табл. 5).

Расчеты не выявили связи показателей химического состава почв с содержанием в них физической глины. Обнаружено влияние количества в почвах ила и органического вещества на концентрацию подвижных Cu и Al.



**Рис. 4.** Изменение содержания Cu, Ni и Co в слоях 30–70 см аллювиальных почв трансекты юг–север Таймыра:  $Cu_{\text{вал}}$ ,  $Ni_{\text{вал}}$ ,  $Co_{\text{вал}}$  – валовое содержание;  $Cu_{\text{подв}}$ ,  $Ni_{\text{подв}}$ ,  $Co_{\text{подв}}$  – содержание подвижной формы.

Установлены достоверные отрицательные связи реакции среды почв с концентрацией и подвижностью в них химических элементов. Они показывают, что в почвах Таймыра усиление кислотности почвенной среды вызывает увеличение концентраций подвижной формы Cu, Ni, Co, Cr, S–SO<sub>4</sub>, Al.

Для последнего эта связь очень сильная, приводящая при  $pH_{\text{KCl}}$  менее 3 к появлению в почвах фитотоксичных концентраций обменного Al – более 80 мг/кг (рис. 5). Такие его концентрации возникают в почвах при загрязнении окружающей среды техногенными выбросами, содержа-

**Таблица 4.** Ориентировочные региональные фоновые значения концентрации нефтепродуктов и S-SO<sub>4</sub>, валового содержания Cu, Ni, Co, Cr в почвах естественных ландшафтов Северо-Сибирской низменности и НПП, мг/кг

Регион	Нефтепродукты	S-SO <sub>4</sub>	Cu	Ni	Co	Cr
Северо-Сибирская низменность	20	10	45	45	15	80
Норильский промышленный район	40	20	75	90	40	170

**Таблица 5.** Коэффициенты корреляции Спирмена между свойствами и составом почв трансекты юг–север Таймыра (при  $n = 22$ , коэффициенты достоверны при  $p < 0.05$ )

Параметр	pH <sub>KCl</sub>	pH <sub>вод</sub>	ОВ	ФГ	ИЛ	S-SO <sub>4</sub>	Cu	Ni	Co	Cr	Al	%					
												Cu	Ni	Co	Cr		
pH <sub>KCl</sub>	1																
pH <sub>вод</sub>	0.89	1															
ОВ	–	–	1														
ФГ	–	–	–	1													
ИЛ	–	–	0.70	0.78	1												
S-SO <sub>4</sub>	–0.60	–0.85	–	–	–	1											
Cu	–0.54	–0.76	0.56	–	0.54	0.85	1										
Ni	–0.52	–0.77	–	–	–	0.90	0.91	1									
Co	–0.60	–0.83	–	–	–	0.88	0.80	0.83	1								
Cr	–0.67	–0.86	–	–	–	0.90	0.88	0.91	0.86	1							
Al	–0.83	–0.92	0.45	–	0.48	0.84	0.85	0.84	0.79	0.87	1						
Cu, %	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1					
Ni, %	–0.49	–0.73	–	–	–	0.82	0.84	0.96	0.77	0.86	0.79	–	1				
Co, %	–0.58	–0.79	–	–	–	0.75	0.66	0.73	0.91	0.74	0.68	–	0.72	1			
Cr, %	–0.63	–0.85	–	–	–	0.85	0.83	0.91	0.86	0.98	0.84	–	0.90	0.83	1		

щими диоксид серы. Он и образующаяся из него серная кислота не только сжигают растительность, но и подкисляют почвы, повышая в них концентрацию алюминия и ТМ, подвижность Ni, Co, Cr (табл. 5).

Оценка подвижности Cu, Ni, Co, Cr в почвах Таймыра показала, что она минимальна в фоновых почвах естественных ландшафтов Северо-Сибирской низменности (Cu – 1.2–4.0, Ni – 0.1–2.4, Co – 0.2–4.0, Cr – 0.5–1.6%). Максимальна подвижность ТМ в слое 0–5(10) см техногенно-нарушенных почв техногенных ландшафтов Норильского промышленного района (Cu – 4.1–6.0, Ni – 12.9–19.1, Co – 1.9–5.3, Cr – 13.5–26.8%). Общим для почв естественных и техногенных ландшафтов является снижение подвижности ТМ сверху вниз по почвенному профилю. На уч. 12-1тн и 12-12-3тн подвижность Ni, Co, Cr в мерзлом слое на глубине 30–40 и 50–60 см соответственно была в 10–40 раз ниже, чем в поверхностном 0–5(10) см слое почв. Ранее такая закономерность изменения в почвенных профилях почв техногенных ландшафтов НПП concentra-

ции подвижной формы и подвижности ТМ была выявлена и объяснена почвоведом МГУ [22].

Полагаем, что указанное изменение статуса ТМ вниз по почвенному профилю обусловлено восстановлением подвижных сульфатов до малоподвижных сульфидов в переувлажненных нижних горизонтах почв. В них идут процессы трансформации форм соединений химических веществ в восстановительных условиях в почвах. Эти процессы характерны для гидроморфных, в том числе торфяных, почв и хорошо изучены. В частности, поэтому внесение сульфата меди в качестве микроудобрения на осушенных торфяных почвах приводит только к временному повышению в них концентрации подвижной меди. Через несколько лет она уменьшается, и медь вновь становится дефицитным микроэлементом. Возможно, влияние окислительно-восстановительных условий среды в почвах сказалось на подвижности в них меди и могло быть причиной отсутствия ее достоверных связей с изученными показателями состава и свойств почв трансекты юг–север Таймыра. Но



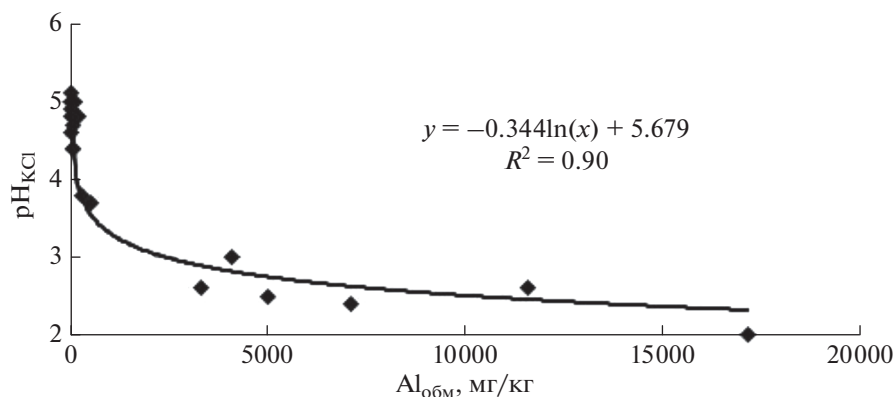


Рис. 5. Зависимость содержания обменного алюминия от реакции среды ( $pH_{KCl}$ ) почв трансекты юг–север Таймыра.

этот вопрос в отношении меди и других ТМ еще нуждается в изучении.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таймыр – сложная в природно-геоморфологическом и специфическая в металлогеническом отношении часть российской Арктики, где располагается уникальная Таймыро-Норильская платиноидно-медно-никелевая провинция. Она охватывает территории северо-запада Среднесибирского плоскогорья и сопряженной с ним Северо-Сибирской низменности, входящих в Норильский промышленный район, и влияет на элементный химический состав почв.

Рудные месторождения и рудопроявления обусловили формирование на Таймыре природной геохимической аномалии с высоким уровнем содержания Cu, Ni, Co в почвообразующих породах и почвах, в 2 раза и более превышающим их кларк в почвах мира. Такая аномальность состава почв Таймыра делает негодным использование при оценке их загрязнения и экологического состояния санитарно-гигиенических нормативов. Для этого необходимы региональные нормативы фонового содержания в почвах макро- и микроэлементов, являющихся приоритетными загрязнителями окружающей среды.

В Норильском промышленном районе разрабатываются и перерабатываются месторождения сульфидных медно-никелевых и других руд, что привело к распространению почв техногенных ландшафтов, а в естественных ландшафтах – к механической и химической трансформации почв. В результате в районе сформировалась природно-техногенная геохимическая аномалия, где почвы на породах и/или техногенных грунтах исходно и/или техногенно обогащены Cu, Ni, Co, Cr, S–SO<sub>4</sub>.

В Северо-Сибирской низменности преобладают естественные ландшафты, а почвообразование идет на иных по составу и свойствам породах,

нежели на плоскогорье. Территория низменности локально нарушена нефте-, газодобычей, а в целом находится в близком к естественному состоянию, что обуславливает относительно низкое содержание в почвах Cu, Ni, Co, Cr, S–SO<sub>4</sub>.

Естественная и антропогенная специфика геоморфологических структур Таймыра предопределили различие их по фоновым количествам в почвах приоритетных поллютантов – валового содержания Cu, Ni, Co, Cr и концентрации водорастворимых сульфатов (мг/кг почвы): Северо-Сибирская низменность – Cu 45, Ni 45, Co 15, Cr 80, S–SO<sub>4</sub> 10; Норильский промышленный район – Cu 75, Ni 90, Co 40, Cr 170, S–SO<sub>4</sub> 20. Их предлагается использовать как региональные нормативы для оценки загрязнения почв.

В почвах естественных и техногенных ландшафтов Таймыра не выявлена зависимость валового содержания тяжелых металлов от количества физической глины, ила, органического вещества, реакции среды. Установлено статистически значимое влияние усиления кислотности почв на увеличение подвижности Cu, Ni, Co, Cr и Al. Подвижность разных металлов отличалась и уменьшалась сверху вниз по профилю, возможно, из-за изменения реакции и окислительно-восстановительных условий почвенной среды.

В естественных и нарушенных ландшафтах пойм рек Норильского промышленного района локально встречаются почвы с мертвым растительным покровом и очень сильнокислой реакцией среды поверхностного (0–5 см) слоя или всего профиля. Генезис сильной кислотности почв не ясен, но определено, что ее усиление до  $pH_{KCl} < 3$  приводит к появлению фитотоксичных концентраций обменного Al, который для растений может быть более губителен, чем тяжелые металлы. Для ремедиации таких почв предлагается их хеостабилизация известкованием, которое уменьшит кислотность почв и подвижность в них металлов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по темам госзаданий ФГБУН Институт почвоведение и агрохимии СО РАН № 1021052103985-7-1.6.23, № 1021053106773-4-1.6.23, Научно-исследовательский институт сельского хозяйства и экологии Арктики, филиал ФИЦ КНЦ СО РАН № 0356-2019-0033.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Базова М.М., Кошевой Д.В.* Оценка современного состояния качества вод Норильского промышленного района // Арктика: экология и экономика. 2017. № 3(27). С. 49–60. <https://doi.org/10.25283/2223-4594-2017-3-49-60>
2. *Баркан В.Ш., Лянгузова И.В.* Изменение уровня загрязнения органогенного горизонта Al–Fe–гумусовых подзолов при уменьшении аэротехногенной нагрузки (Кольский полуостров) // Почвоведение. 2018. № 3. С. 338–346. <https://doi.org/10.7868/S0032180X18030085>
3. *Баркан В.Ш., Лянгузова И.В.* Эколого-геохимическая оценка содержания поллютантов в бугристых болотах Кольского полуострова // Почвоведение. 2018. № 12. С. 1464–1477.
4. *Васильевская В.Д.* Почвообразование в тундрах Средней Сибири. М.: Наука, 1980. 235 с.
5. *Васильевская В.Д., Горбачева О.В., Песочина Л.С.* Биологический круговорот микроэлементов в тундрах Западного Таймыра (стационар “Агапа”). Почвы и растительность мерзлотных районов СССР. Магадан, 1973. С. 357–363.
6. *Васильевская В.Д., Богатырев Л.Г.* Микроэлементы в почвах Западного Таймыра // Вестник Моск. ун-та. 1970. № 4. С. 53–59.
7. *Волков А.В., Галямов А.Л., Лобанов К.В.* Геодинамические обстановки формирования месторождений стратегических металлов в Арктической зоне России // Арктика: экология и экономика. 2019. № 2(34). С. 109–119. <https://doi.org/10.25283/2223-4594-2019-2-109-119>
8. *Ермолов Ю.В., Лебедева М.А., Бондарь М.Г., Колпацников Л.А., Черевко А.С., Смоленцев Н.Б.* Особенности аккумуляции химических элементов в биогеохимической пищевой цепи северной части Норильского плато // Геохимия. 2020. Т. 65. № 5. С. 499–510. <https://doi.org/10.31857/S0016752520040032>
9. *Иванов В.В., Румянцева Е.В.* Многолетняя изменчивость годового стока воды и химических веществ Норило-Пясинской водной системы в условиях антропогенного воздействия // Вода: химия и экология. 2011. № 12. С. 23–28.
10. *Кашулина Г.М.* Экстремальное загрязнение почв выбросами медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове // Почвоведение. 2017. № 7. С. 860–873. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17070036>
11. *Кашулина Г.М.* Мониторинг загрязнения почв тяжелыми металлами в окрестностях медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове // Почвоведение. 2018. № 4. С. 493–505. <https://doi.org/10.7868/S0032180X1804010X>
12. *Копцик Г.Н., Копцик С.В., Смирнова И.Е.* Альтернативные технологии ремедиации техногенных пустошей в Кольской Арктике // Почвоведение. 2016. № 11. С. 1375–1391. <https://doi.org/10.7868/S0032180X16090082>
13. *Копцик Г.Н., Копцик С.В., Смирнова И.Е., Синичкина М.А.* Ремедиация почв техногенных пустошей в Кольской Субарктике: современное состояние и многолетняя динамика // Почвоведение. 2021. № 4. С. 489–501. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21040092>
14. *Кривоуцкая Н.А., Михайлов В.Н., Спирар С.Г., Гонгальский Б.И.* Внутреннее строение и состав микчангинского ультрабазит-базитового массива в Норильском рудном районе (Сибирская трапповая провинция) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2009. № 2. Вып. № 14. С. 29–48.
15. *Лихачев А.П.* Специфические особенности норильских рудоносных интрузий, их природа и определяющее значение в открытии Pt–Cu–Ni месторождений // Отечественная геология. 2019. № 5. С. 36–52. <https://doi.org/10.24411/0869-7175-2019-10037>
16. *Падерин П.Г., Деменюк А.Ф., Назаров Д.В., Чеканов В.И. и др.* Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1000000 (третье поколение). Сер. Норильская. Лист R-45 – Норильск. Объяснительная записка. – СПб.: Картофабрика ВСЕГЕИ, 2016. 366 с. (Минприроды России, Роснедра, ФГБУ “ВСЕГЕИ”).
17. Постановление администрации НАО от 15.12.2011 № 293-п (ред. от 17.08.2020) “Об утверждении региональных нормативов допустимого остаточного содержания нефтяных углеводородов и продуктов их трансформации в почвах и в донных отложениях водных объектов на территории Ненецкого автономного округа”.
18. *Румянцева Е.В.* Анализ многолетней изменчивости водных ресурсов Норило-Пясинской озерно-речной системы в условиях антропогенного воздействия. Автореф. дис. ... канд. геогр. н. С-Пб, 2012. 24 с.
19. *Степанов В.А.* Платиново-медно-никелевые провинции Северо-Азиатского кратона // Региональная геология и металлогения. 2013. № 56. С. 78–87.
20. *Сысо А.И., Колпацников Л.А., Ермолов Ю.В., Черевко А.С., Сиромля Т.И.* Элементный химический состав почв и растений Западного Таймыра // Сибирский экологический журн. 2014. № 6. С. 855–862.
21. *Тирских С.А., Вашестюк Ю.Г., Штельмах С.И., Рященко Т.Г.* Комплексные исследования техногенных грунтов строительной площадки в районе г. Норильска (опыт интеграции производственных и научных результатов) // Вестник ИрГТУ. 2014. № 2(85). С. 80–85.

22. Яковлев А.С., Плеханова И.О., Кудряшов С.В., Аймалетдинов Р.А. Оценка и нормирование экологического состояния почв в зоне деятельности предприятий металлургической компании “Норильский никель” // Почвоведение. 2008. № 6. С. 737–750.
23. AMAP Assessment report 2002: Heavy Metals in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). Oslo, 2005. 265 p.
24. AMAP Assessment report 2006: Acidifying pollutants, Arctic Haze and Acidification in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). Oslo, 2006. 111 p.
25. Ford J., Hasselbach L. Heavy Metals in Mosses and Soils Six Transects the Red Dog Mine Haul Road Alaska. Western Arctic National Parklands National Park Service, 2001. 73 p.
26. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton: CRC Press, 2010. 548 p.
27. Knudson K.L., Frink L., Hoffman B.W., Price T.D. Chemical characterization of Arctic soils: activity area analysis in contemporary Yup'ik fish camps using ICP-AES // J. Archaeological Sci. 2004. V. 31. P. 443–456.
28. Kuhlberg M., Miller S. Protection to the Sulphur-Smoke Tort-feasors: The Tragedy of Pollution in Sudbury, Ontario, the World's Nickel Capital, 1884–1927 // Canad. Historical Rev. 2018. V. 99. № 2. P. 225–257. <https://doi.org/10.3138/chr.99.2.03>
29. Panagos P., van Liedekerke M., Yigini Y., Montanarella L. Contaminated sites in Europe: review of the current situation based on data collected through a European network // J. Environ. Public. Health. 2013. 11 p. <https://doi.org/10.1155/2013/158764>
30. Winterhalder K. Environmental degradation and rehabilitation of the landscape around Sudbury, a major mining and smelting area // Environmental Reviews. 1996. V. 4(3). P. 185–224.

## Anthropogenic Transformation of Soil Properties in Natural and Technogenic Taimyr Landscapes

A. I. Syso<sup>1, \*</sup>, D. A. Sokolov<sup>1, 2</sup>, T. I. Siromlya<sup>1</sup>, Yu. V. Ermolov<sup>1</sup>, and I. D. Makhatkov<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Soil Science and Agrochemistry SB RA, Novosibirsk, 630099 Russia

<sup>2</sup> Scientific-Research Institute of Agriculture and Ecology of the Arctic – Division of Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the RAS”, Norilsk, 663305 Russia

\*e-mail: syso@issa-siberia.ru

To assess the ecological status and anthropogenic transformation of the Taimyr soil cover the composition and properties of natural and technogenic soils were studied in geomorphologically different landscapes in the north-west of the Central Siberian plateau and in the North Siberian lowland. In the technogenic landscapes strongly skeleton lithostrata (Skeletal Technosols) and peat-heavy clay organic lithostrata (Endoskeletal Technosols) were investigated, whereas in the disturbed technogenic landscapes Spodic Cryosols, Turbic Cryosols, Toxic Turbic Cryosols and Toxic Leptosols were studied. In the natural landscapes Cryosols, Histic Cryosols, Haplic Cryosols, as well as Fluvisols and Gleyic Fluvisols were studied. The plateau and adjacent lowland areas belong to the platinoid-copper-nickel deposit province and constitute part of the Norilsk industrial region, where copper and nickel sulfide and other ores are excavated and processed. Therefore soils developing there on the natural parent bedrocks or technogenic rocks are originally or technogenically enriched in Cu, Ni, Co, Cr, S–SO<sub>4</sub>. The studied soils and parent bedrocks in the North Siberian lowland were found to contain less heavy metals and S–SO<sub>4</sub> as compared with the plateau. To estimate soil contamination the following regional reference values for the background total heavy metal and water soluble sulfate contents (in mg/kg soil) are proposed: Cu 45, Ni 45, Co 15, Cr 80, S–SO<sub>4</sub> 10 for the North Siberian lowland; and Cu 75, Ni 90, Co 40, Cr 170, S–SO<sub>4</sub> 20 for the Norilsk industrial region.

*Keywords:* soil degradation, soil assessment, soil contamination, heavy metals, sulfates, background contents, regional norms

---

---

**ИСТОЧНИКИ, ПУТИ  
И МАСШТАБЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ**

---

---

УДК 504.054631.416550.46631.412

**УРОВНИ И ФАКТОРЫ НАКОПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ  
В ПРИДОРОЖНЫХ ПОЧВАХ, ДОРОЖНОЙ ПЫЛИ И ИХ ФРАКЦИИ PM<sub>10</sub>  
В ЗАПАДНОМ ОКРУГЕ МОСКВЫ<sup>1</sup>**© 2022 г. Д. В. Власов<sup>a</sup>, О. В. Кукушкина<sup>a</sup>, Н. Е. Кошелева<sup>a</sup>\*, Н. С. Касимов<sup>a</sup><sup>a</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: natalak@mail.ru

Поступила в редакцию 25.10.2021 г.

После доработки 09.11.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Впервые для Москвы на примере Западного округа выполнен комплексный геохимический анализ 18-ти элементов (As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ta, V, W, Zn), определенных масс-спектрометрией и атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой в придорожных почвах, дорожной пыли и их фракции физической глины (частиц диаметром <10 мкм, PM<sub>10</sub>). Приоритетными поллютантами придорожных почв и их фракции PM<sub>10</sub> являются W, Sb, Mo, Cu, Cd, Sn, Zn, Bi. При этом концентрация большей части этих элементов в мелкодисперсной фракции PM<sub>10</sub> заметно больше. Количество приоритетных поллютантов в дорожной пыли при одинаковых уровнях накопления несколько меньше, чем в почвах. В частицах PM<sub>10</sub> почв и дорожной пыли набор приоритетных поллютантов совпадает, но уровни содержания во фракции PM<sub>10</sub> пыли примерно в 2 раза выше из-за большей удельной поверхности. В системе почвы – дорожная пыль формируется общий парагенезис W–Sb–Sn–Mo–Zn–Cu, причем в подсистеме, связанной с фракцией PM<sub>10</sub>, для Cu, Mo и Sb установлены значимые корреляции, что указывает на преобладающую роль тонких частиц в переносе элементов между почвами и пылью. Результаты регрессионного анализа показали, что аккумуляция химических элементов в почвах и их фракции PM<sub>10</sub> определяется геохимической позицией, типом дороги, гранулометрическим составом и реакцией среды почв. Ведущими факторами накопления элементов в дорожной пыли и ее фракции PM<sub>10</sub> являются объем выбросов автотранспорта и тип дороги, а также физико-химические свойства пыли. Загрязнение мелкодисперсной фракции пыли является очень высоким и очень опасным (суммарный показатель загрязнения Zc = 113), а аналогичной фракции придорожных почв – высоким, усиливаясь до очень высокого (Zc = 71) на крупных дорогах из-за воздействия транспорта. Загрязнение почв и дорожной пыли в ЗАО умеренно опасное с незначительными колебаниями на разных типах дорог.

*Ключевые слова:* гранулометрические фракции, физическая глина, тяжелые металлы, металлоиды, городские почвы, нелинейный регрессионный анализ, Urbic Technosols

DOI: 10.31857/S0032180X22050112

**ВВЕДЕНИЕ**

Одной из глобальных экологических проблем в последние десятилетия стала урбанизация, которая сопровождается ростом числа мегаполисов, где концентрируются опасные загрязняющие вещества, поступающие с выбросами промышленности, транспорта и бытовыми отходами. Москва является крупнейшим городом Европы, поэтому изучение химического состава почвенного покрова и дорожной пыли представляет особый интерес: оно позволяет оценить накопление и распределение тяжелых металлов и металлоидов (ТММ) в го-

родских ландшафтах, выявить приоритетные загрязнители и определить факторы, влияющие на локализацию их техногенных аномалий [11, 43, 44].

Выбросы отработанных автомобильных газов и жидкостей, остатки смазочных масел и других нефтепродуктов, частицы шин и тормозных колодок, обогащенные ТММ, поступают в дорожную пыль и придорожные почвы [21, 38]. Выдувание частиц дорожной пыли и почв способствует росту загрязнения атмосферного воздуха в городах [50], увеличивая в том числе риск оксидативного стресса клеток организма человека [32, 60].

Основной депонирующей средой для ТММ являются почвы, так как в отличие от атмосферы, грунтовых и подземных вод возможность их самоочищения весьма ограничена. Почвы являют-

<sup>1</sup> Дополнительные материалы к этой статье доступны по doi 10.31857/S0032180X22050112 для авторизованных пользователей.

ся одним из главных источников материала дорожной пыли [62], однако для микрочастиц дорожной пыли характерен более высокий уровень загрязнения ТММ, чем придорожных почв [31]. Особый интерес вызывают микрочастицы с диаметром < 10 мкм (англ. “particulate matter” –  $PM_{10}$ ) и более тонкие фракции [9, 34, 42, 49, 53, 54, 59]. По Качинскому [13]  $PM_{10}$  – это фракция физической глины, состоящая из ила, мелкой и средней пыли. С уменьшением размера частиц концентрации ТММ в них увеличиваются, что связано с ростом удельной площади поверхности, сорбционной емкости и емкости катионного обмена, увеличением количества органического вещества и содержания глинистых минералов и одновременным снижением доли кварца в минералогическом составе [33].

Дорожная пыль формируется в результате осаждения промышленных и транспортных выбросов, а также при дефляции придорожных почв летом и противогололедных реагентов (ПГР) зимой [36]. Поэтому частицы пыли являются фазой-носителем многих поллютантов, в первую очередь, ТММ. С дорожного полотна пыль легко выдувается в воздух, особенно частицы  $PM_{10}$ , а затем поступает в городские почвы, способствуя их загрязнению. Химический состав дорожной пыли и ее отдельных фракций изучается во всем мире, но в России он по-прежнему анализируется редко и для ограниченного числа ТММ [7, 8, 41, 45, 52]. Подобные исследования проведены в ряде округов Москвы, однако загрязнение мелкодисперсных частиц пыли оценивалось далеко не всегда [16, 27, 37, 48, 57].

Цель работы – дать эколого-геохимическую оценку состояния придорожных почв и дорожной пыли, а также их фракции  $PM_{10}$  по содержанию ТММ на примере Западного административного округа (ЗАО) Москвы, где расположены крупнейшие дорожные магистрали города.

Решались следующие задачи:

- проанализировать основные физико-химические свойства почв и дорожной пыли на разных типах дорог, способствующие фиксации загрязняющих веществ, и сравнить их с фоновыми уровнями;

- определить уровни накопления элементов-приоритетных поллютантов в верхних горизонтах почв и дорожной пыли, а также их фракции  $PM_{10}$  на дорогах разной крупности;

- выявить физико-химические свойства депонирующих сред, ландшафтные и антропогенные факторы, влияющие на аккумуляцию ТММ в почвах и дорожной пыли;

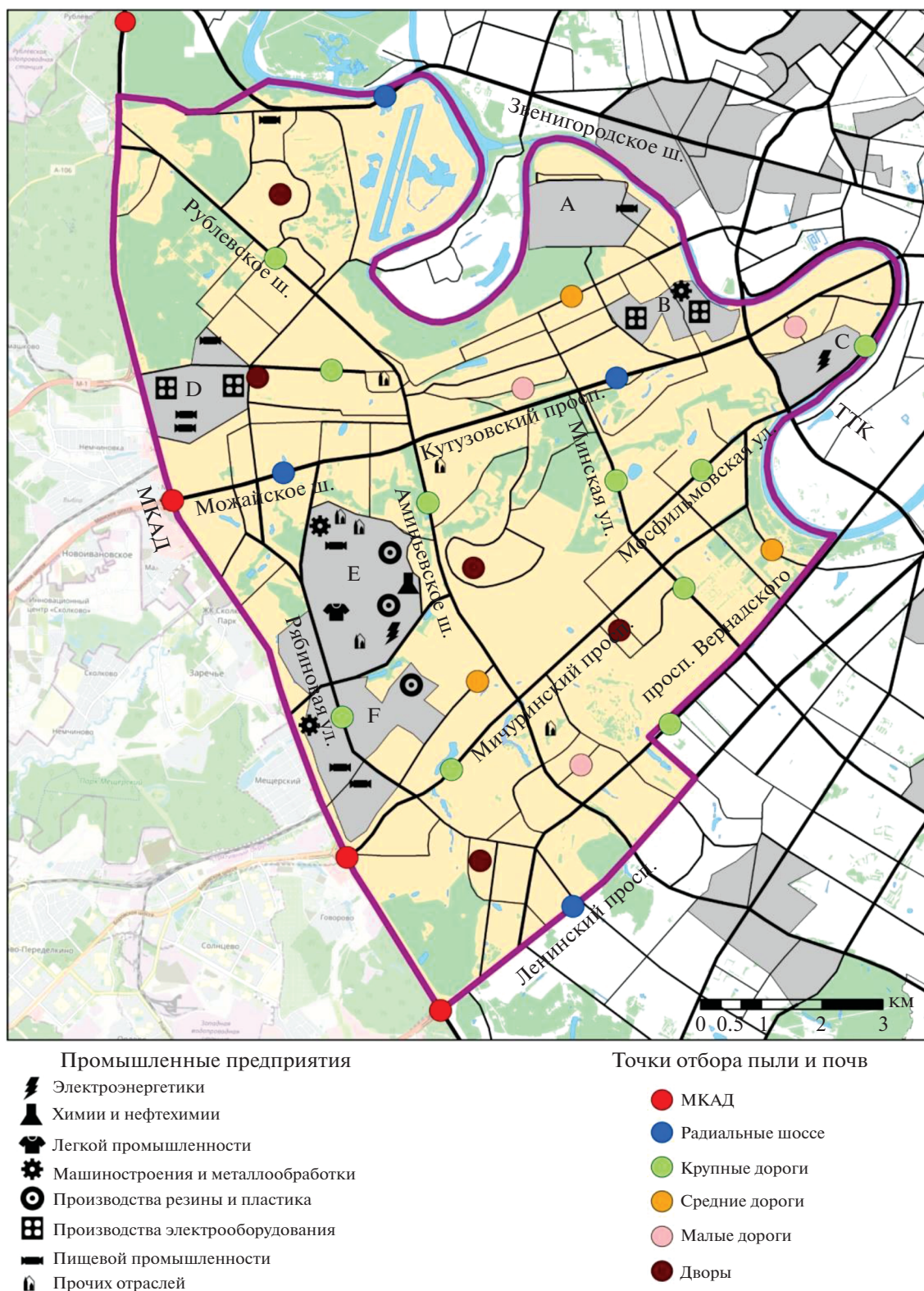
- оценить степень загрязнения и связанную с ней экологическую опасность поллютантов по суммарному показателю загрязнения.

## ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Большая часть территории ЗАО расположена на Теплостанской возвышенности, которая отличается максимальными для Москвы высотой и перепадом высот, а также сильной расчлененностью речной и овражно-балочной сети. В рельефе преобладают плоские поверхности, пологие и крутые склоны моренной холмистой, пологоувалистой аккумулятивной равнины с выраженной латеральной твердофазной миграцией поллютантов в результате плоскостного смыва и овражной эрозии. Центральная часть округа расчленена пологими и крутыми склонами долины р. Сетунь и ее притоков, способствующими латеральной миграции веществ; на юге долина местами засыпана и значительно преобразована хозяйственной деятельностью. Пространства между холмистой равниной и речными долинами представлены выположенными участками флювиогляциальной аккумулятивной равнины с менее интенсивной боковой миграцией поллютантов. Северо-восток ЗАО занимает долинный комплекс р. Москвы и ее притоков, включающий пойму, первую надпойменную террасу и ее склоны [2].

В почвообразовании в ЗАО преобладают техногенные факторы, поэтому здесь распространены антропогенные почвы, в основном урбаноэмы и квазиэмы [18], состоящие из пылеватого-гумусового субстрата с примесью бытового и строительного мусора, иногда подстилаемые водонепроницаемыми материалами, например, бетоном и др. Квазиэмы отличаются от урбаноэмов более легким гранулометрическим составом и большим количеством гумуса, они включают несколько привнесенных гумусированных слоев и слоев подстилающего техногенного грунта. Для всех антропогенно-измененных почв характерно нарушение почвенного профиля и несогласованное залегание горизонтов.

Летом 2017 г. в ЗАО отобрано 29 смешанных проб придорожных почв из верхнего (0–10 см) горизонта в 2–3 м от дорожного полотна и 29 смешанных проб дорожной пыли на разных типах дорог вдоль бордюров (рис. 1). Смешанные пробы составлялись из 3–5 индивидуальных, взятых на расстоянии 3–10 м друг от друга. Автомобильные дороги разделялись на типы в зависимости от количества полос движения в одну сторону и плотности выбросов транспорта [17]: Московская кольцевая автомобильная дорога (МКАД) (5 полос с выбросами 1000–1500 т/км<sup>2</sup> в год) – по 4 пробы почв и дорожной пыли; главные радиальные дороги (4 полосы, 1500–2000 т/км<sup>2</sup> в год) – по 4 пробы; крупные (3 полосы, 1500–2000 т/км<sup>2</sup> в год) – по 10 проб; средние (2 полосы, 2000–4000 т/км<sup>2</sup> в год) – по 3 пробы; малые дороги (1 полоса, 500–1000 т/км<sup>2</sup> в год) – по 3 пробы. Дворы (плотность выбросов транспорта до 1000 т/км<sup>2</sup> в год), где ото-



**Рис. 1.** Точки отбора проб почв и дорожной пыли в западной части Москвы (лето 2017 г.). Промышленные зоны (показаны серой заливкой): А – Фили, В – Западный порт, С – Бережковская набережная, D – Кунцево, E – Северное Очаково, F – Южное Очаково.

брано 5 проб в пределах автопарковок и 5 проб почв рядом с парковками, представлены своеобразными “колодцами-ловушками” из двух–четырёх 9–16-этажных домов с узкими проездами [15], которые формируют зону застоя приземного воздуха и способствуют осаждению поллютантов [39]. В качестве фоновых эталонов для почв и пыли использовались дерново-подзолистые почвы (14 проб) на покровных суглинках в Коралловском лесничестве Одинцовского района Московской области, в 50 км к западу от Москвы, развитые под разнотравным елово-березовым лесом.

Фракция  $PM_{10}$  почв и пыли выделялась методом отмучивания после диспергирования образцов с помощью влажного растирания [3]. Полученный раствор фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. Физико-химические свойства пыли и почв определялись в Эколого-геохимическом центре географического факультета МГУ: рН и удельная электропроводность ( $EC_{1:5}$ ) водной вытяжки – потенциометрическим и кондуктометрическим методами, содержание органического углерода ( $C_{орг}$ ) – методом Тюрина с титриметрическим окончанием, гранулометрический состав – лазерной гранулометрией.

Содержание ТММ в общих пробах почв, пыли и частицах  $PM_{10}$  определялось масс-спектральным (ICP-MS) и атомно-эмиссионным спектральным (ICP-AES) методами с индуктивно-связанной плазмой во ВНИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского. Анализировались ТММ разных классов опасности: I класса (Zn, As, Cd, Pb); II (Cr, Co, Ni, Cu, Sb, Mo); III (V, W, Sr, Mn), а также Bi, Sn, Fe, Ta. Большинство выбранных для анализа элементов характеризуются интенсивным накоплением в аэрозолях [5], атмосферных осадках [55, 56], снежном покрове [1, 58], речной взвеси [14, 26], дорожной пыли и ее отдельных гранулометрических фракциях [10, 16, 27], а также в верхних горизонтах почв [39, 46, 51] Москвы.

Данные анализировались в пакете Statistica 10. Для каждого из 18 изучаемых элементов в придорожных почвах, дорожной пыли и фракции  $PM_{10}$  рассчитывались коэффициенты накопления  $Kc = C_i/C_f$ , где  $C_f$ ,  $C_i$  – концентрация изучаемого элемента в фоновых почвах и в городских почвах или пыли, соответственно, или коэффициенты рассеяния  $Kp = C_f/C_i$  при  $C_f/C_i > 1$ . Расчет суммарного показателя загрязнения  $Zc = \sum Kc - (n - 1)$ , где  $n$  – число химических элементов с  $Kc > 1$ , позволил определить категорию загрязнения: <16 – низкое, неопасное, 16–32 – среднее, умеренно опасное, 32–64 – высокое, опасное, 64–128 – очень высокое, очень опасное, >128 – максимальное, чрезвычайно опасное [11]. Вклад фракции  $PM_{10}$  дорожной пыли или придорожных почв

в содержание ТММ в общей пробе пыли или почв оценивалось по доле  $Di$  (%):  $Di = C_{10} \times P_{10}/C_i$ , где  $C_{10}$  – концентрация элемента в  $PM_{10}$ , мг/кг фракции,  $P_{10}$  – доля фракции  $PM_{10}$  в пробе пыли или почв, %.

Коэффициенты экологической опасности  $Ko = C_i/ПДК(ОДК)$  вычислялись для As, Cd, Pb, Zn, Ni, Cu, Sb, V, Mn, у которых существуют утвержденные в РФ предельно допустимые (ПДК) или ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) в почвах [20].

Влияние природных и техногенных факторов на аккумуляцию ТММ в придорожных почвах, дорожной пыли и в их фракции  $PM_{10}$  оценивалось в программном пакете S-PLUS с помощью метода регрессионных деревьев [39]. Дендрограммы строились в зависимости от следующих факторов и условий: геохимическая позиция (положение в рельефе), свойства почв или пыли, определяющие их сорбционную способность по отношению к ТММ (рН, удельная электропроводность  $EC_{1:5}$ , содержание  $PM_{10}$ , то есть частиц физической глины, и  $C_{орг}$ ), тип дороги, объем выбросов автотранспорта (неопубликованные данные о выбросах предоставлены проф. В.Р. Битюковой).

Для учета ландшафтно-геохимической неоднородности территории использованы данные об абсолютных высотах в каждой точке, определенных по цифровой модели рельефа (данные SRTM, Shuttle Radar Topography Mission). Повышенные и выровненные плоские поверхности (абс. высоты 182–204 м), пологие и крутые склоны (184–199 м) моренной равнины, сложенной валунными суглинками, соответствуют автономным элювиальным и трансэлювиальным ландшафтам, соответственно (рис. S1). Засыпанные участки долины р. Сетунь и ее притоков на техногенных отложениях (166–170 м) и выположенные участки флювиогляциальной аккумулятивной равнины (161–170 м), сложенной песками, песчано-гравелистыми отложениями и суглинками, представлены трансэлювиально-аккумулятивными ландшафтами. Пониженные участки пологих и крутых склонов долины р. Сетунь и ее притоков (146–154 м) с преимущественно песчаными отложениями относятся к трансэлювиальным ландшафтам, а пойма, первая надпойменная терраса р. Москвы и ее притоков и ее пологие склоны (123–142 м) с песками, супесями и суглинками с прослоями торфа, в значительной степени перекрытыми техногенными отложениями, относятся к супераккумулятивным ландшафтам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Основные физико-химические свойства придорожных почв и дорожной пыли.** Более половины проб почв имеет легкосуглинистый состав, со-

**Таблица 1.** Основные физико-химические свойства придорожных почв и дорожной пыли (приведены средние значения)

Территория	Придорожные почвы				Дорожная пыль			
	PM <sub>10</sub> , %	pH	C <sub>орг</sub> , %	ЕС <sub>1:5</sub> , мкСм/см	PM <sub>10</sub> , %	pH	C <sub>орг</sub> , %	ЕС <sub>1:5</sub> , мкСм/см
МКАД	22.5	7.46	5.4	247	15.3	7.16	2.8	156
Радиальные шоссе	17.3	7.22	4.3	173	10.7	7.68	1.3	175
Крупные дороги	19.4	7.15	5.6	221	19.4	7.53	2.1	211
Средние дороги	20.4	7.25	3.8	185	16.5	7.62	1.8	210
Малые дороги	17.5	7.10	4.7	132	13.6	7.53	2.6	193
Дворы с автопарковками	21.1	7.36	4.2	181	13.2	7.13	4.4	136
Среднее по ЗАО	19.7	7.30	4.7	190	14.8	7.44	2.5	180
Фоновые почвы	31.9	6.40	3.3	65.5	—	—	—	—

держание частиц PM<sub>10</sub> в придорожных почвах более чем в полтора раза меньше, чем на фоновых участках. Наблюдаются колебания содержания крупных фракций (крупнее PM<sub>10</sub>), которое максимально на МКАД, минимально на радиальных многополосных шоссе и малых дорогах. Реакция среды в придорожных почвах всюду близка к нейтральной со средним pH 7.26. Наибольшие величины pH отмечаются на МКАД и во дворах. Почвы вблизи крупных и малых дорог обладают нейтральной реакцией среды (табл. 1), тогда как для фоновых дерново-подзолистых почв характерна слабокислая реакция. Основной причиной подщелачивания почв в городе является строительная пыль, применение ПГР и сильнощелочных моющих средств с pH 9–11.

Средняя удельная электропроводность ЕС<sub>1:5</sub> водной вытяжки из почв ЗАО составляет 190 мкСм/см, что почти в три раза выше фонового уровня. ЕС<sub>1:5</sub> варьирует от минимальных значений в почвах вблизи малых дорог до максимальных рядом с крупными магистралями и МКАД. Увеличение ЕС<sub>1:5</sub> связано с применением ПГР зимой, которые весной лишь частично смываются талыми водами и осадками. Среднее содержание C<sub>орг</sub> = 4.67%, что в полтора раза выше фона за счет органических частиц техногенного происхождения – асфальта, выбросов автотранспорта и промышленности [28]. Минимальные величины C<sub>орг</sub> приурочены ко дворах, малым дорогам и радиальным шоссе. Больше всего органического вещества содержится в почвах рядом с МКАД и крупными дорогами.

Почвенные свойства варьируют в зависимости от крупности дорог и интенсивности движения автотранспорта. Наибольшие колебания характерны для ЕС<sub>1:5</sub> (в 1.9 раза) и содержания C<sub>орг</sub> (в 1.5 раза). Варьирование содержания частиц PM<sub>10</sub> (физической глины) можно отнести к среднему (в 1.3 раза), наименьшие колебания значений характерны для pH. По сравнению с фоновыми почвами

pH придорожных почв почти на единицу больше, их отличает в 3 раза более высокая электропроводность, повышенное в 1.4 раза содержание C<sub>орг</sub> и более легкий гранулометрический состав.

Дорожная пыль имеет супесчаный состав, содержание фракции PM<sub>10</sub> в пыли практически в два раза меньше, чем в фоновых почвах. Максимум тонких фракций наблюдается на крупных дорогах, минимум – на малых дорогах и во дворах, что, вероятно, связано с активной поставкой PM<sub>10</sub> при истирании шин и металлических деталей тормозных механизмов автомобилей [50].

Реакция среды пыли близка к слабощелочной со средним значением 7.44 при незначительных колебаниях на разных типах дорог. Максимальные значения характерны для шоссе и средних дорог, минимальные – для МКАД и дворов. Применение моющих средств на радиальных шоссе и крупных дорогах приводит к подщелачиванию пыли. Из-за применения ПГР средняя ЕС<sub>1:5</sub> составляет 180 мкСм/см, что превышает фоновый уровень дерново-подзолистых почв в 2.8 раза. Наибольшие значения ЕС<sub>1:5</sub> зафиксированы на крупных и средних дорогах, наименьшие – во дворах с автопарковками. Содержание C<sub>орг</sub> составляет в среднем 2.5% при колебаниях от 1.35% на крупных дорогах до 4.42% во дворах, куда C<sub>орг</sub> поступает с близлежащих газонов, с выхлопами автотранспорта и при истирании шин.

По сравнению с придорожными почвами дорожная пыль имеет более легкий гранулометрический состав, содержит в 1.5 раза меньше мелкодисперсных частиц и в 3 раза меньше C<sub>орг</sub>. Реакция среды и электропроводность в водной вытяжке из почв и пыли имеют близкие значения – 7.3–7.45 и 180–190 мкСм/см.

**ТММ в придорожных почвах и их фракции PM<sub>10</sub>.** Приоритетные поллютанты придорожных почв ЗАО – W, Sb, Mo, Cu, Cd, Sn, Zn, Bi (Kc 2.4–6.0)



Таблица 2. Среднее содержание элементов (мг/кг) в придорожных почвах, дорожной пыли и их фракции РМ<sub>10</sub> на разных типах дорог и во дворах с автостоянками в ЗАО Москвы

Объект и дороги	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Mo	Cd	Sn	Sb	Ta	W	Pb	Bi
Почвы	МКАД	67	55	515	27890	9.7	25	41	166	5.8	132	0.47	3.8	1.8	0.62	5.6	28	0.32
	радиальные шоссе	54	42	412	25127	6.8	33	45	131	3.4	116	0.42	4.2	2.0	0.45	7.2	21	0.58
	крупные дороги	52	38	390	25054	7.7	32	56	147	5.4	126	0.39	4.1	1.9	0.40	7.0	27	0.27
	средние дороги	66	45	462	27161	9.6	35	61	162	6.9	139	0.35	5.6	2.2	0.49	7.9	33	0.41
	малые дороги	47	38	379	18628	6.1	26	44	165	4.0	114	0.62	3.6	1.5	0.37	4.6	32	0.25
	дворы с автостоянками	58	52	446	21109	7.5	34	38	258	4.9	114	0.76	3.2	1.4	0.43	3.3	36	0.49
РМ <sub>10</sub> почв	МКАД	92	69	777	42670	14	37	61	301	9.1	110	0.76	7.5	3.1	0.80	10	48	0.58
	радиальные шоссе	87	67	649	38069	13	35	80	320	5.9	123	0.76	8.9	4.7	0.86	17	39	0.78
	крупные дороги	82	80	636	41197	15	44	120	386	9.8	136	0.63	10	5.2	0.87	21	54	0.78
	средние дороги	86	63	684	41876	15	39	107	334	11	134	0.53	11	4.7	0.81	19	55	0.78
	малые дороги	90	78	804	42886	14	42	95	437	8.6	116	1.2	9.6	4.0	0.83	11	79	0.92
	дворы с автостоянками	84	74	673	38253	13	42	69	580	6.3	119	2.6	1.0	5.8	0.85	8.6	51	0.78
Дорожная пыль	МКАД	65	56	424	29918	8.9	21	52	335	0.8	156	0.20	4.6	3.0	1.3	6.3	15	0.26
	радиальные шоссе	57	43	393	25505	6.5	21	67	220	1.8	134	0.20	3.7	1.3	0.57	2.2	26	0.19
	крупные дороги	66	53	409	30131	6.1	24	51	156	1.4	168	0.22	4.8	2.7	0.53	4.2	24	0.27
	средние дороги	61	55	403	26718	5.1	24	47	128	1.7	182	0.24	4.3	1.8	0.56	2.5	22	0.51
	малые дороги	48	34	341	21939	4.5	16	50	143	1.7	130	0.19	4.9	1.3	0.58	2.4	63	0.18
	дворы с автостоянками	39	38	319	21123	5.7	17	29	262	2.2	138	1.7	0.26	3.1	0.27	3.9	25	0.20
РМ <sub>10</sub> дорожной пыли	МКАД	90	57	620	42106	17	35	144	1045	2.7	182	0.48	14	14	0.52	27	37	1.0
	радиальные шоссе	99	78	718	49626	19	46	200	1364	3.0	200	0.57	25	14	0.63	22	60	1.8
	крупные дороги	85	72	661	46618	16	45	222	879	2.5	191	0.62	25	13	0.63	28	154	1.9
	средние дороги	74	62	597	41624	14	41	188	618	2.3	197	0.77	25	12	0.36	21	66	2.0
	малые дороги	71	62	584	37057	13	45	142	692	1.5	161	0.60	22	7.1	0.44	22	111	1.4
	дворы с автостоянками	87	56	736	41743	16	53	147	1282	2.3	207	1.0	19	7.3	1.9	31	75	1.5
Фоновые почвы	86	55	1006	25398	9.4	24	18	71	3.6	137	0.50	0.20	1.7	0.40	0.80	1.0	19	0.20

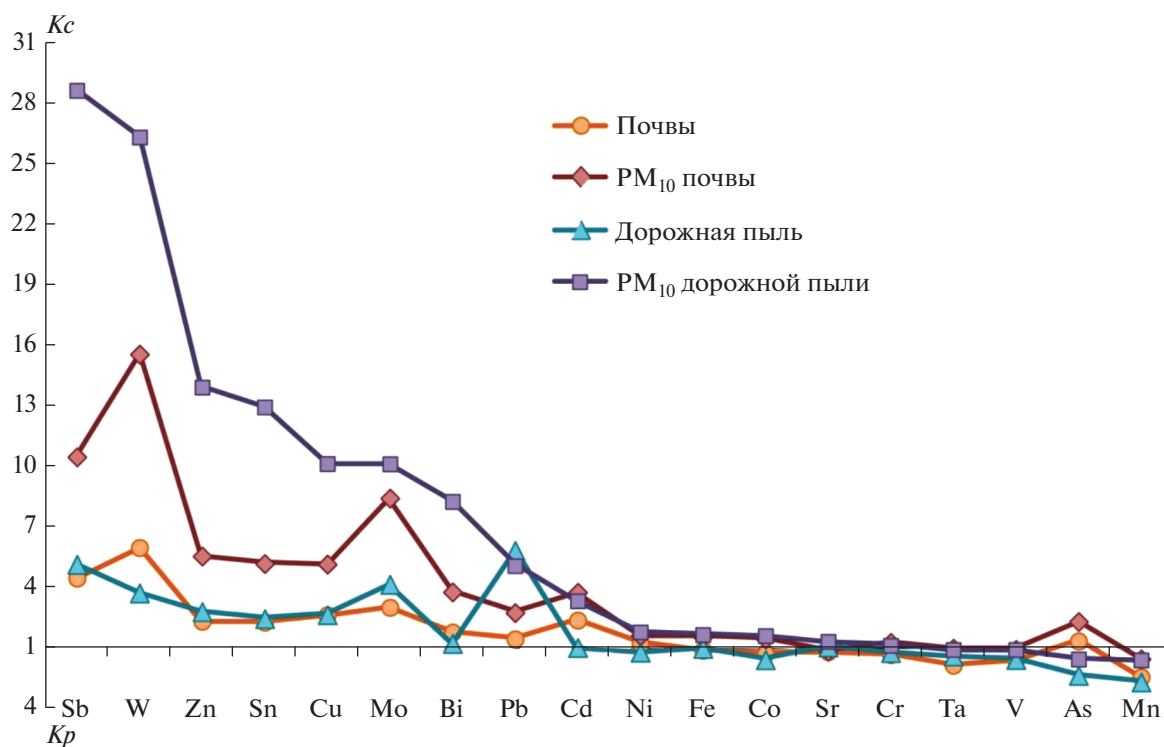


Рис. 2. Геохимические спектры ТММ в придорожных почвах, дорожной пыли и их частицах  $PM_{10}$  в ЗАО г. Москвы.

(табл. 2). По сравнению с фоновыми почвами наиболее активно аккумулируется W (средний  $K_c$  6.0) с сильным варьированием концентраций на дорогах с разной интенсивностью движения. Основными источниками W являются износ шин и дорожного покрытия, а также промышленные выбросы [57, 63]. Максимальное накопление W зафиксировано в почвах рядом со средними и крупными магистралями, рядом с МКАД и радиальными шоссе его концентрация снижается в три и два раза соответственно. Похожая картина аккумуляции наблюдается у Sb, которая после W вносит наибольший вклад в загрязнение почв ТММ (рис. S2). К увеличению концентрации Sb приводит износ тормозных колодок транспорта [61]. Наибольшая концентрация Sb выявлена вблизи средних внутрирайонных дорог; на МКАД и во дворах с автопарковками она накапливается в три раза слабее.

Концентрация Mo и Cu достигает максимальных значений ( $K_c$  3.2 и 2.7 соответственно) на средних дорогах, на магистралях с более интенсивным движением постепенно уменьшается, минимальные значения приурочены ко дворам с автопарковками. Обогащению почв Cu и Mo способствуют также выбросы заводов машиностроения и металлообработки [19], а также невыхлопные выбросы автотранспорта [47]. На увеличение концентраций Cu влияют предприятия по производству электролитической медной фольги и

оптоэлектронных устройств. Zn, Cd и Sn аккумулируются в почвах вблизи всех типов дорог довольно равномерно ( $K_c$  2.4–2.45). Основным поставщиком Zn являются железнодорожный транспорт, выбросы промышленных предприятий и автотранспорт – Zn присутствует в шинах в неорганических формах (ZnS и ZnO) и в виде органического стеарата [23]. Высокие концентрации Cd и Sn характерны для шин, дорожной разметки, тормозных колодок и других деталей автомобилей [47]. Для Pb, As, Ni свойственно слабое накопление ( $K_c$  1.3–1.5), Ta, Cr, Co, V, Sr, Mn рассеиваются ( $K_p$  1.7–1.1).

Тонкие частицы  $PM_{10}$  обладают большей способностью поглощать загрязнители, поэтому все ТММ отличаются высокой интенсивностью аккумуляции в этой фракции придорожных почв (рис. 2). Наибольший  $K_c$  = 15.6 у W с максимальными концентрациями на крупных и средних дорогах, наименьшие значения свойственны МКАД и дворам. Близкое распределение концентраций на разных типах дорог характерно для Mo и Sn ( $K_c$  8.8 и 5.4 соответственно). Как и в валовых пробах, вторым по значимости поллютантом для фракции  $PM_{10}$  является Sb с одинаковым уровнем аккумуляции (10.8) на разных типах дорог, который вдвое больше, чем в почвах в целом. Значительно больше в частицах  $PM_{10}$  по сравнению с валовыми пробами содержание Zn и Cu ( $K_c \geq 5.3$ ), которое

не дифференцировано по типам дорог. В мелко-дисперсных частицах накапливаются также  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{As}$  ( $K_c$  2.4–4.5) и менее активно  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Cr}$  ( $K_c$  1.3–1.7).  $\text{V}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Mn}$  рассеиваются ( $K_p$  1.1–1.5).

**ТММ в дорожной пыли и ее фракции  $\text{PM}_{10}$ .** Основными загрязнителями дорожной пыли ЗАО являются  $\text{Sb}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  ( $K_c$  3.8–5.3) (табл. 2). Концентрация главного поллютанта –  $\text{Sb}$  примерно одинакова на всех магистралях, кроме МКАД, на которой значения превышают средние в 3 раза (рис. S2). Варьирование содержания  $\text{Mo}$  и  $\text{W}$  невелико, с максимальными значениями на средних дорогах и минимальными на малых дорогах, во дворах (для  $\text{Mo}$ ) и на МКАД и крупных дорогах (для  $\text{W}$ ). Слабее в дорожной пыли аккумулируются  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Sn}$ , которые распределены на всех автомагистралях и дворах с парковками довольно равномерно, за исключением высокой концентрации  $\text{Zn}$  на МКАД и низкой –  $\text{Cu}$  во дворах. Содержание  $\text{Cd}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Fe}$  близко к величинам в фоновых почвах, а  $\text{As}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Ta}$  рассеиваются.

Набор приоритетных загрязнителей в дорожной пыли такой же, как и в почвах, однако содержание  $\text{Sb}$  и  $\text{Mo}$  в пыли в 1.2 и 1.4 раза больше, а  $\text{W}$  в 1.6 раза меньше. Это объясняется тем, что дорожная пыль отражает актуальную геохимическую нагрузку на городские ландшафты в теплый сезон, тогда как придорожные почвы аккумулируют некоторые поллютанты многие десятилетия, другая их часть может вымываться из верхнего горизонта (рис. S3).

В тонкодисперсных частицах  $\text{PM}_{10}$  все ТММ накапливаются намного интенсивнее по сравнению с общими пробами. Во фракции  $\text{PM}_{10}$  пыли содержание приоритетных загрязнителей  $\text{W}$  и  $\text{Sb}$  в 1.7 и 2.7 раза выше, чем в  $\text{PM}_{10}$  придорожных почв. Относительно почвенного фона наиболее интенсивно (средний  $K_c$  29.4) накапливается  $\text{Sb}$  с максимумом на МКАД и радиальных шоссе ( $K_c$  35.1) и минимумом ( $K_c$  18.5) на малых дорогах и во дворах. Второй по значимости загрязнитель –  $\text{W}$  со средним  $K_c$  26.3 (табл. 2) и размахом колебаний на разных дорогах в 1.5 раза. Максимальные концентрации  $\text{W}$  наблюдаются во дворах, минимальные – на средних дорогах. Высока аккумуляция  $\text{Zn}$  и  $\text{Sn}$  ( $K_c$  13.9 и 13.4 соответственно), в почвах содержание этих элементов в 2.5 раза меньше. Активно накапливаются  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{Bi}$ , которые распределены на всех автомагистралях и дворах с парковками довольно равномерно. Концентрация  $\text{Pb}$  в тонких фракциях незначительно снижается относительно содержания в валовых пробах ( $K_c$  5.8 и 5.0 соответственно). Содержание  $\text{Cd}$  во фракции  $\text{PM}_{10}$  в 3 раза выше, чем в валовых пробах ( $K_c$  3.4 и 1.1 соответственно), оно слабо варьирует на всех

типах дорог. Концентрации  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{As}$  и  $\text{Mn}$  близки к фоновым.

**Связь накопления ТММ в частицах придорожных почв и дорожной пыли.** Известно, что одним из источников материала дорожной пыли служат придорожные почвы, но одновременно выражен и обратный процесс – поставка частиц дорожной пыли в придорожные почвы [31, 62], то есть существует “круговорот” частиц в пыли и почвах, в который включается дополнительная поставка поллютантов из других техногенных источников. Это движение частиц и содержащихся в них ТММ обуславливает геохимические связи между почвами и дорожной пылью, что подтверждает отмеченное ранее совместное накопление  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$  в обоих компонентах в восточной части Москвы [37]. В почвах, дорожной пыли и их микрочастицах  $\text{PM}_{10}$  Западного округа аккумулируются  $\text{W}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$  (средние  $K_c > 2$ ), к которым в почвах,  $\text{PM}_{10}$  почв и  $\text{PM}_{10}$  пыли добавляется  $\text{Cd}$ , в дорожной пыли и  $\text{PM}_{10}$  почв и пыли –  $\text{Pb}$ , а в  $\text{PM}_{10}$  почв и  $\text{PM}_{10}$  дорожной пыли –  $\text{Bi}$  (рис. 2), то есть в целом перечень входящих в парагенезисы ТММ на западе и востоке Москвы практически не отличается.

Формирование геохимических связей между дорожной пылью, почвами и их фракцией  $\text{PM}_{10}$  на западе Москвы подтверждает корреляционный анализ содержания ТММ в четырех изученных компонентах (всего проанализировано шесть возможных пар компонентов, указанных в табл. 3).

В подсистемах почвы –  $\text{PM}_{10}$  почв и дорожная пыль –  $\text{PM}_{10}$  дорожной пыли выявлены наиболее высокие  $r$ , которые указывают на существенный вклад связанных с микрочастицами  $\text{PM}_{10}$  ТММ в их валовое содержание (рис. 3). В придорожных почвах ЗАО фракция  $\text{PM}_{10}$  содержит 40–60%  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{Sn}$  от запасов этих ТММ, а также 40–60%  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{Co}$  и более 60%  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$  и  $\text{W}$  от их запасов в дорожной пыли.

В подсистеме  $\text{PM}_{10}$  почв –  $\text{PM}_{10}$  дорожной пыли значимые  $r$  установлены для  $\text{Cu}$  (0.65),  $\text{Mo}$  (0.56) и  $\text{Sb}$  (0.47), что указывает на общие источники этих ТММ в почвах и дорожной пыли и на ведущую роль микрочастиц  $\text{PM}_{10}$  в переносе  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mo}$  и  $\text{Sb}$  между изучаемыми компонентами городской среды (рис. 4). Эти корреляционные связи сохраняются в подсистеме почвы –  $\text{PM}_{10}$  дорожной пыли, где к  $\text{Cu}$  ( $r = 0.63$ ),  $\text{Mo}$  (0.56) и  $\text{Sb}$  (0.44) добавляется  $\text{Sn}$  (0.38), что свидетельствует о поступлении этих ТММ с микрочастицами из дорожной пыли в почвы. Следовательно, фракция  $\text{PM}_{10}$  является одной из наиболее важных носителей ТММ, особенно в дорожной пыли, что определяет ее повышенную экологическую опасность для населения ЗАО.

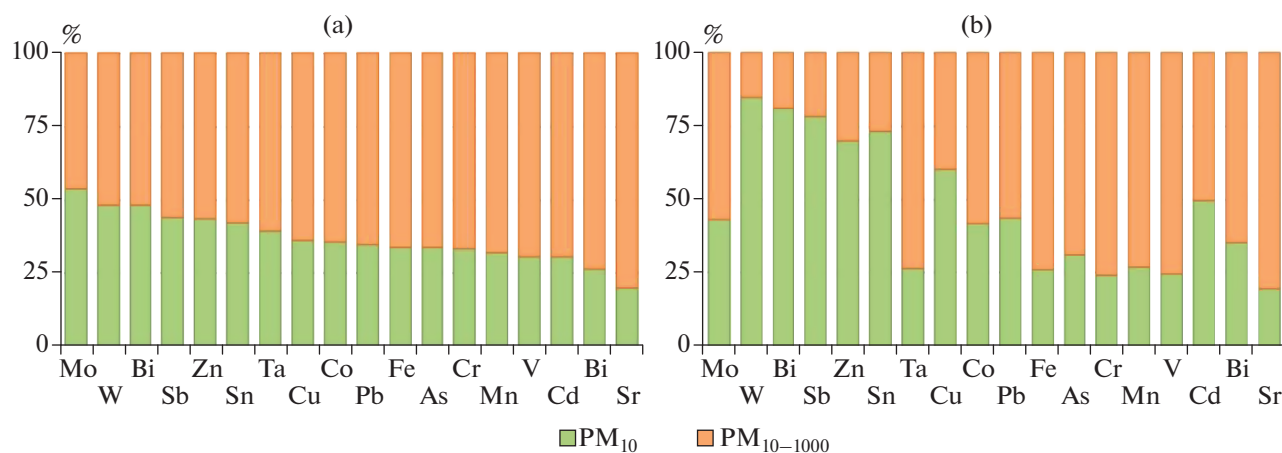


Рис. 3. Фракционный состав ТММ в придорожных почвах (а) и дорожной пыли (б) ЗАО Москвы.

Для других ТММ значения  $r$  не значимы при  $p < 0.05$ , вероятно, из-за большего участия более крупных частиц в миграции ТММ, неоднородности источников загрязнения (дорожная пыль накапливает поллютанты в теплый сезон, почвы – за многолетний период), наличия емких геохимических барьеров в почвах и их слабой выраженности

в дорожной пыли и т.д. Определить основные факторы накопления ТММ в почвах и дорожной пыли позволяет нелинейный регрессионный анализ.

**Факторы накопления ТММ.** Для оценки роли различных факторов накопления ТММ в придорожных почвах, дорожной пыли и их микрочастицах  $PM_{10}$  использован метод регрессионных дере-

Таблица 3. Коэффициенты корреляции Пирсона  $r$  между содержанием ТММ в подсистемах почвы–дорожная пыль,  $PM_{10}$  почв– $PM_{10}$  дорожной пыли, почвы– $PM_{10}$  почв, дорожная пыль– $PM_{10}$  дорожной пыли, почвы– $PM_{10}$  дорожной пыли и дорожная пыль– $PM_{10}$  почв

ТММ	Величина $r$ в подсистемах					
	почвы–пыль	$PM_{10}$ почв– $PM_{10}$ пыли	почвы– $PM_{10}$ почв	пыль– $PM_{10}$ пыли	почвы– $PM_{10}$ пыли	пыль– $PM_{10}$ почв
V	0.03	–0.07	0.28	<b>0.42</b>	0.09	–0.17
Cr	–0.07	0.02	0.16	<b>0.41</b>	–0.15	–0.07
Mn	0.20	0.06	<b>0.57</b>	0.18	0.24	0.02
Fe	0.04	–0.14	<b>0.41</b>	<b>0.40</b>	0.11	–0.16
Co	0.05	–0.29	<b>0.43</b>	<b>0.57</b>	–0.01	–0.31
Ni	0.03	–0.07	0.36	0.04	0.21	–0.35
Cu	0.04	<b>0.65</b>	<b>0.93</b>	0.29	<b>0.63</b>	–0.02
Zn	0.20	0.33	<b>0.92</b>	<b>0.84</b>	0.19	0.28
As	0.11	0.07	<b>0.58</b>	–0.04	–0.10	0.17
Sr	0.02	0.10	<b>0.73</b>	0.24	0.05	–0.06
Mo	0.01	<b>0.56</b>	<b>0.77</b>	0.11	<b>0.56</b>	0.16
Cd	0.07	0.04	<b>0.84</b>	<b>0.62</b>	0.18	–0.08
Sn	0.18	0.33	<b>0.90</b>	0.17	<b>0.38</b>	0.29
Sb	0.17	<b>0.47</b>	<b>0.89</b>	<b>0.47</b>	<b>0.44</b>	0.27
Ta	0.29	–0.05	0.22	–0.22	–0.02	–0.18
W	–0.14	–0.32	<b>0.93</b>	<b>0.56</b>	–0.30	–0.13
Pb	0.15	0.27	<b>0.86</b>	<b>0.99</b>	0.18	0.21
Bi	–0.04	0.21	<b>0.55</b>	–0.07	–0.06	0.19

Примечание. Полужирным выделены значимые при  $p < 0.05$  значения  $r$ .

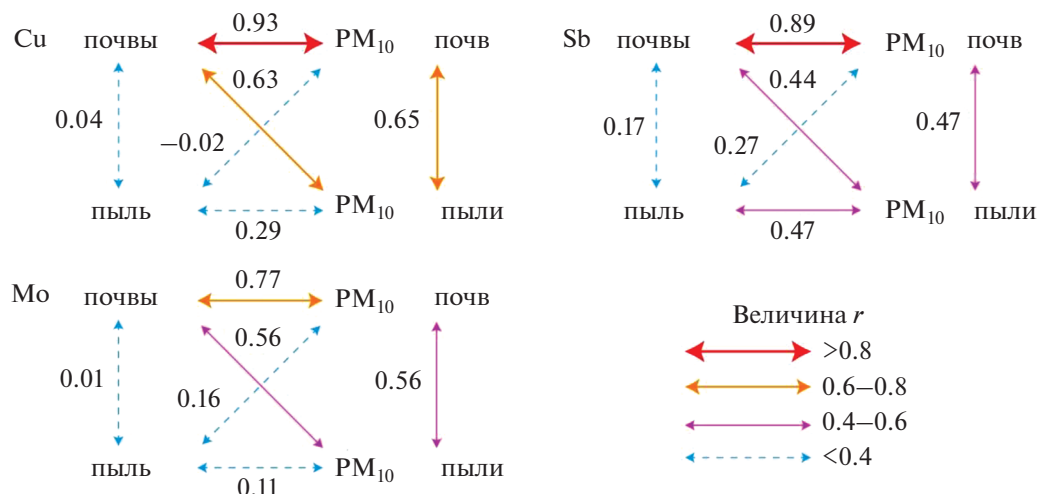


Рис. 4. Корреляционные связи Cu, Mo и Sb в системе почвы–дорожная пыль–PM<sub>10</sub> почв–PM<sub>10</sub> дорожной пыли.

вьев. Для Cr, Mn, Sr, Ta и V регрессионный анализ не проводился, поскольку во всех изучаемых компонентах они практически не накапливаются.

В придорожных почвах аккумуляция большинства ТММ зависит от геохимической позиции участка опробования и содержания тонких частиц PM<sub>10</sub> (табл. 4), что согласуется с концепцией о ведущей роли рельефа в перераспределении поллютантов в техногенных ландшафтах и результатами оценки подвижности Sb, Pb, As и Hg в почвах горнопромышленных ландшафтов муниципалитета Лена (Испания) в зависимости от геоморфологических и климатических факторов [24]. Геохимическая позиция, отражающая положение в рельефе и тип почвообразующей породы, определяет накопление в придорожных почвах Bi, Cd, Fe, Mo и Ni, которое достигает максимума на отметках 199–204 м в автономных ландшафтах, соответствующих выровненным плоским поверхностям моренной равнины.

Гранулометрический состав оказывает наибольшее влияние на распределение Cu, Sb, Sn, W и Zn в почвах вблизи различных типов автодорог: чем меньше частиц PM<sub>10</sub> и состав почв ближе к супесчаному, тем интенсивнее они накапливают ТММ. Кислотно-основные условия и крупность дорог влияют на накопление шести и десяти ТММ соответственно, однако для большинства ТММ эти факторы не являются главными. pH является ведущим только для Co и вторым по значимости для As, Cd, Sn и W. С ростом pH концентрации этих ТММ увеличиваются, за исключением анионогенного As, который активнее мигрирует в щелочной среде [12]. Крупность автотрасс является вторым по значимости фактором для Bi, Cd, Cu, Mo и Zn, третьим – для Co, Ni, Sb, Sn и W.

Ключевую роль в аккумуляции наиболее опасных загрязнителей – W и Sb – в придорожных почвах играет гранулометрический состав (табл. 4). В суглинистых почвах (при содержании PM<sub>10</sub> > 20%) W накапливается в 2.2 раза интенсивнее на высотных отметках >165 м (трансэлювиально-аккумулятивные ландшафты засыпанных участков долины р. Сегунь и ее притоков и выположенных участков флювиогляциальной аккумулятивной равнины), чем на более низких отметках, приуроченных в основном к трансэлювиальным ландшафтам пологих и крутых склонов долины р. Сегунь и ее притоков, а также к супераккумулятивным ландшафтам поймы, первой надпойменной террасы р. Москвы и ее пологим склонам (рис. S1). В супесчаных почвах накопление W зависит от реакции среды: в слабощелочных, близких к нейтральным, условиях (pH > 7.1) содержание металла в среднем в 2.7 раза больше, чем в более нейтральных условиях (pH < 7.1). Это можно объяснить тем, что источником W также являются подщелачивающие агенты: ПГР, выпадения карбонатной строительной пыли, износ карбонатных материалов, в том числе применяемых в дорожном строительстве. На последнее указывает то, что концентрации W в почвах увеличиваются с ростом транспортной нагрузки, достигая наибольших уровней (в среднем 12.8 мг/кг) на МКАД, радиальных шоссе и средних дорогах.

Sb аккумулируется в супесчаных почвах элювиальных ландшафтов плоских поверхностей и трансэлювиальных ландшафтов пологих и крутых склонов моренной равнины (абсолютные высоты >188 м) в полтора раза интенсивнее, чем на более низких отметках, где содержание ТММ определяется крупностью дорожной сети – на МКАД, радиальных шоссе и средних дорогах оно в 1.6 раза меньше, чем на крупных дорогах и во

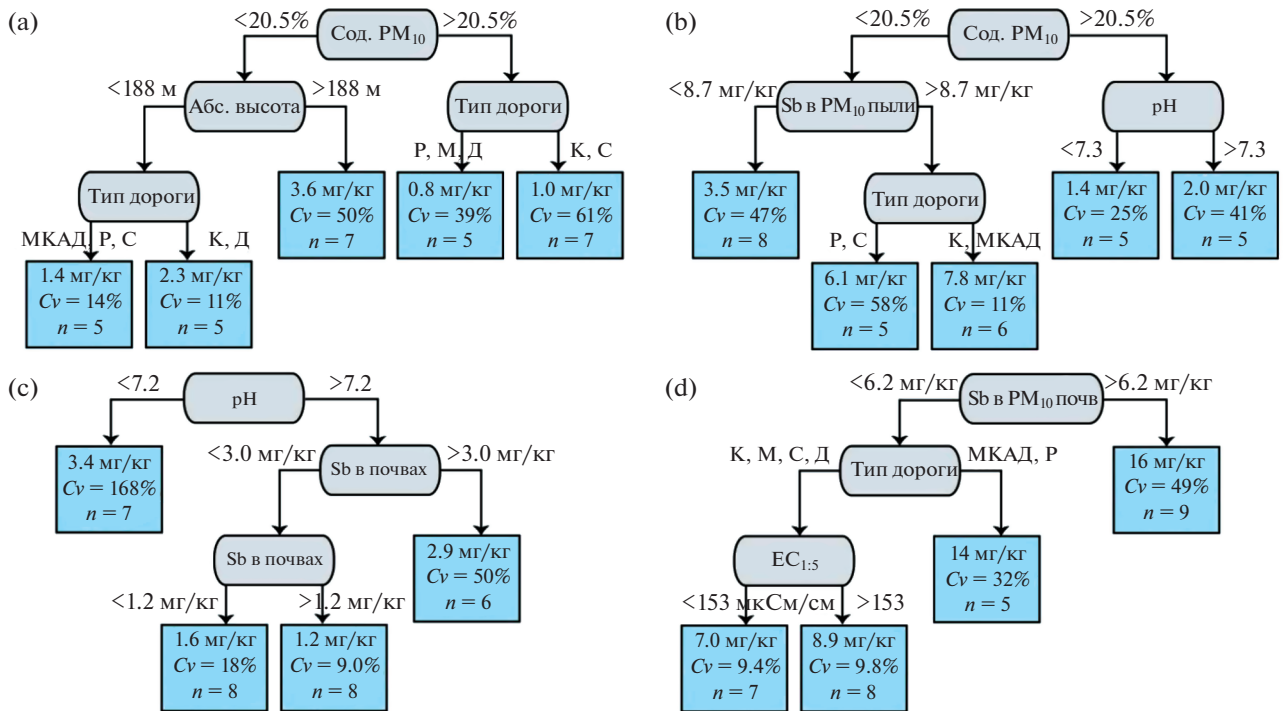
**Таблица 4.** Факторы накопления ТММ и их значимость в придорожных почвах и их фракции PM<sub>10</sub>, а также в дорожной пыли и ее фракции PM<sub>10</sub> в ЗАО Москвы

Факторы накопления ТММ	As	Bi	Cd	Co	Cu	Fe	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	W	Zn
Придорожные почвы													
Кислотно-основные условия (рН)	2–*	–	3+	1+	–	–	–	–	–	–	2+	2+	3+
Электропроводность ЕС <sub>1:5</sub>	1+	2–	4–	–	3–	2+	–	–	–	–	–	–	–
Содержание С <sub>орг</sub>	–	3+	–	–	–	–	3+	–	2–	–	–	–	–
Содержание PM <sub>10</sub>	–	–	–	–	1–	–	–	2+	–	1–	1–	1–	1–
Геохимическая позиция	–	1+	1+	2+	2+	1+	1+	1+	–	2+	–	4+	–
Тип дороги	–	2	2	3	2	–	2	3	–	3	3	3	2
Объем выбросов автотранспорта	–	–	–	–	–	3+	–	–	3–	–	–	–	–
Содержание элемента в пыли	–	–	–	4+	–	–	–	–	1+	–	–	–	–
PM <sub>10</sub> придорожных почв													
Кислотно-основные условия (рН)	–	2+	–	1+	2+	1+	–	1+	–	2+	2+	2+	2+
Электропроводность ЕС <sub>1:5</sub>	–	–	–	–	–	3–	–	–	–	–	2+	–	–
Содержание С <sub>орг</sub>	–	–	–	–	–	4–	–	–	–	–	–	–	–
Содержание PM <sub>10</sub>	–	1–	1–	2–	1–	2–	2–	2–	–	1–	1–	1–	1–
Геохимическая позиция	1–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Тип дороги	3	2	2	1	–	–	3	3	–	3	3	3	–
Объем выбросов автотранспорта	–	–	–	–	–	–	2+	–	2–	–	–	–	–
Содержание элемента в PM <sub>10</sub> пыли	2–	–	–	–	2+	–	1+	–	1+	2+	–	–	–
Дорожная пыль													
Кислотно-основные условия (рН)	–	–	–	2–	3–	–	–	4–	–	1–	2+	–	1–
Электропроводность ЕС <sub>1:5</sub>	–	3+	2+	–	–	1+	–	–	–	–	1+	4+	–
Содержание С <sub>орг</sub>	3+	2+	1+	–	–	–	–	–	3+	–	–	3–	3+
Содержание PM <sub>10</sub>	4–	–	–	–	–	–	4–	–	–	–	–	–	4–
Геохимическая позиция	–	1–	–	–	–	–	–	3–	–	–	–	–	–
Тип дороги	1	–	3	–	2	3	1	2	2	–	–	1	–
Объем выбросов автотранспорта	2–	–	–	1+	1+	2+	2+	1+	–	–	–	–	2+
Содержание элемента в почвах	–	–	4+	3+	–	4+	2–	–	1+	2+	3+	2+	–
PM <sub>10</sub> дорожной пыли													
Кислотно-основные условия (рН)	1+	–	–	–	–	–	–	2+	–	–	3–	–	1+
Электропроводность ЕС <sub>1:5</sub>	–	–	2+	3+	3+	3–	–	–	–	3+	2+	–	–
Содержание С <sub>орг</sub>	3–	1–	–	–	–	4–	–	1+	–	–	–	–	–
Содержание PM <sub>10</sub>	3–	–	3–	2–	–	–	–	–	–	–	–	2+	3–
Геохимическая позиция	–	–	–	–	4–	–	3–	–	–	–	–	–	–
Тип дороги	2	–	1	–	–	2	–	–	–	2	1	3	–
Объем выбросов автотранспорта	–	2–	–	1+	2+	–	2–	–	–	–	–	–	2+
Содержание элемента в PM <sub>10</sub> почв	–	3+	–	–	1+	1–	1+	–	1+	1+	–	1–	–

\* Ранги от 1 до 4 показывают уменьшение значимости фактора: “+” – рост показателя способствует увеличению концентрации элемента, “–” – уменьшению. Для качественных показателей характер связи не определяется.

дворах (рис. 5а). В суглинистых почвах накопление Sb зависит от типа автодороги: максимальные концентрации металлоида наблюдаются на крупных и средних дорогах. Здесь наибольшее количество светофоров, а аккумуляция Sb во время частых маневров, таких как начало движения, торможение, поворот, происходит наиболее активно [29].

Ведущими факторами аккумуляции Mo и Cd являются геохимическая позиция и тип дороги, на втором месте физико-химические свойства почв: рН и ЕС<sub>1:5</sub> для Cd и содержание С<sub>орг</sub> для Mo. Так, чем больше абсолютная высота и крупнее дорога, тем интенсивнее накапливаются Mo и Cd. В более насыщенных органическим веществом почвах на-



**Рис. 5.** Факторы накопления Sb в придорожных почвах (а), фракции  $PM_{10}$  почв (б), дорожной пыли (с) и фракции  $PM_{10}$  дорожной пыли (д) в ЗАО Москвы. Типы дорог: Р – радиальные шоссе, К – крупные, С – средние, М – малые дороги, Д – дворы с автопарковками; EC<sub>1:5</sub> – удельная электропроводность водной вытяжки.

копление Мо интенсивнее из-за наличия органоминерального геохимического барьера [4]. Cd активнее аккумулируется в слабощелочных почвах, причем чем больше электропроводность водной вытяжки, тем меньше его концентрация. Это связано с тем, что при увеличении количества водорастворимых солей в почвах, в первую очередь, хлоридов (и соответственно при росте EC<sub>1:5</sub>), подвижность Cd также увеличивается, что может приводить к ускоренному вымыванию комплексов CdCl<sub>n</sub><sup>2-n</sup> из верхних горизонтов почв атмосферными осадками [30] и уменьшению валового содержания металла.

В суглинистых почвах (при содержании  $PM_{10} > 20\%$ ) Cu, Sn и Zn накапливаются интенсивнее, чем в супесчаных, причем концентрация Sn и Zn возрастает в щелочном диапазоне, а Cu – с уменьшением электропроводности. Последнее объясняется тем, что с ростом EC<sub>1:5</sub> увеличивается подвижность Cu, что в условиях избыточного увлажнения приводит к ускоренному вымыванию Cu<sup>2+</sup> из почв [41]. Кроме физико-химических свойств, вторым по значимости фактором аккумуляции Cu, Sn и Zn является тип дороги: концентрации металлов возрастают на крупных дорогах, что связано с интенсивной транспортной нагрузкой и более высокими объемами выбросов.

В частицах  $PM_{10}$  почв, в отличие от валового содержания ТММ, их аккумуляция в большей

степени зависит от pH и гранулометрического состава почв, эти факторы определяют накопление девяти и одиннадцати ТММ соответственно, причем pH (щелочной геохимический барьер) является ведущим фактором для Co, Fe и Ni, а гранулометрический состав (сорбционно-седиментационный геохимический барьер, по [4]) – для Bi, Cd, Cu, Sb, Sn, W и Zn (табл. 4). Менее значимыми факторами являются тип дороги и геохимическая позиция. Распределение W и Sb контролируется гранулометрическим составом и кислотно-основными свойствами, наименьшее влияние оказывает крупность дороги (рис. 5б, рис. S3). От содержания частиц  $PM_{10}$  в почвах зависит и аккумуляция Cd, Cu, Sn, Co, Fe, Ni и Zn в этих частицах. Реакция среды является вторым по значимости фактором в накоплении Bi, Cu, Sb, Sn, W и Zn. Концентрация Мо – одного из главных поллютантов почв – контролируется содержанием элемента в частицах  $PM_{10}$  дорожной пыли, вероятно, выдувающихся с дорожного полотна и выпадающих на поверхность почв, а также объемом выбросов автотранспорта, гранулометрическим составом почв и типом дороги. Объем выбросов автотранспорта также значительно влияет на накопление Pb во фракции  $PM_{10}$  придорожных почв, на аккумуляцию As, Cu, Pb и Sb в  $PM_{10}$  влияет их содержание во фракции  $PM_{10}$  дорожной пыли.

В дорожной пыли для большинства ТММ ведущим фактором накопления является тип дороги, он определяет аккумуляцию восьми ТММ и является главным для W, Mo и As. Для Mo, Cu, Zn, Co, Fe и Ni аккумуляция происходит сильнее на крупных дорогах, однако Mo и Pb обнаруживают обратную тенденцию и накапливаются на дорогах с меньшей интенсивностью движения. Повышенное поступление Mo и Pb в дорожную пыль на малых дорогах, вероятно, связано с частыми маневрами транспорта и дорожными заторами. Mo и Pb входят в состав деталей тормозных механизмов автомобилей [47], а частое торможение приводит к росту выбросов автотранспорта и концентраций ТММ в дорожной пыли [25].

Физико-химические свойства пыли занимают второе по значимости место (табл. 4). Реакция среды является ведущим фактором накопления Sb и Zn и влияет на концентрации Co, Cu, Ni и Sn на разных типах дорог. В отличие от почв, в дорожной пыли к аккумуляции ТММ приводит снижение pH, что может быть связано с усиленной поставкой ТММ при высокой транспортной нагрузке и интенсивных выбросах диоксидов азота, а также с активным применением на крупных дорогах хлоридных ПГР, которые могут являться подкисляющими агентами [6]. Содержание органического вещества влияет на концентрации As, Bi, Cd, Pb, W и Zn, а электропроводность — на Bi, Cd, Fe, Sn и W в дорожной пыли, что обусловлено поставками ТММ из техногенных источников в составе органических и водорастворимых соединений. Увеличение содержания  $C_{орг}$  в дорожной пыли можно объяснить интенсивным истиранием шин и выбросами выхлопных газов [22], а рост электропроводности — с увеличением поставок автотранспортом растворимых соединений [35].

Для Pb, Sb, Mo, Sn и W большое значение имеет уровень их содержания в придорожных почвах, что может указывать как на поступление этих ТММ в дорожную пыль при выдувании загрязненных частиц почв, так и на поставку ТММ в почвы при выдувании частиц дорожной пыли. Наименьшее влияние на аккумуляцию элементов оказывает гранулометрический состав пыли и геохимическая позиция точек отбора.

Ведущим фактором аккумуляции Sb в дорожной пыли являются кислотно-основные свойства последней: чем выше кислотность пыли, тем интенсивнее накапливается анионогенная Sb (рис. 5с). Активная поставка Sb из пыли в почвы и обратно подтверждается тем, что в щелочном диапазоне при высоком содержании Sb в придорожных почвах (>3 мг/кг) аккумуляция загрязнителя в дорожной пыли усиливается в два раза по сравнению с обратной ситуацией, когда концентрации Sb в придорожных почвах не превышают 3 мг/кг.

Содержание Mo в дорожной пыли контролируется типом дороги, то есть интенсивностью движения, объемами выбросов автотранспорта и гранулометрическим составом пыли. На крупных, средних и малых дорогах концентрации Mo достигают максимальных значений, причем, если объем выбросов автотранспорта >23 т/км в год, то содержание ТММ в пыли увеличивается в 1.5 раза. В супесчаных почвах (содержание  $PM_{10} < 17\%$ ) Mo накапливается активнее, чем в суглинистых. На МКАД, радиальных шоссе и во дворах аккумуляция Mo идет не столь интенсивно.

В частицах  $PM_{10}$  дорожной пыли ключевую роль в накоплении ТММ играет содержание загрязнителей в  $PM_{10}$  почв, для Cu, Fe, Mo, Pb, Sb и W этот фактор является ведущим (табл. 4, рис. 5d, рис. S3). Вторыми по значимости факторами являются объем выбросов автотранспорта (Co, Bi, Cu, Mo, Zn) и тип дороги (As, Cd, Fe, Sb, Sn, W). Значимыми факторами дифференциации  $PM_{10}$  дорожной пыли по содержанию ТММ являются также свойства дорожной пыли — pH (As, Zn, Ni, Sn) и  $C_{орг}$  (Bi, Ni, As, Fe). Содержание частиц  $PM_{10}$  и электропроводность водной вытяжки из дорожной пыли не относятся к ведущим факторам, однако содержание  $PM_{10}$  оказывает некоторое влияние на накопление Co, W, As, Cd и Zn, а величина  $EC_{1:5}$  — на Cd, Sn, Co, Cu, Fe, Sb.

Таким образом, валовое содержание ТММ в придорожных почвах и дорожной пыли контролируется различными факторами: в почвах определяющую роль играет геохимическая позиция участка опробования (его абсолютная отметка) и гранулометрический состав, химический состав дорожной пыли в основном контролируется антропогенными факторами — объемом выбросов автотранспорта и типом дороги. Кислотно-основные условия являются второстепенным фактором как для почв, так и для пыли.

**Экологическая опасность загрязнения ТММ.** Сравнение содержания девяти ТММ в почвах, дорожной пыли и их фракциях  $PM_{10}$  Западного округа Москвы с их ПДК и ОДК в почвах [20] показало, что наиболее опасно загрязнена фракция  $PM_{10}$  пыли, в которой концентрации Cu, Ni, Pb, Sb, Zn превысили нормативы практически повсеместно, а Cd и As — в 63 и 50% проб соответственно. При этом максимальные превышения ПДК/ОДК зафиксированы у Zn, Ni и Pb (Ко 63, 47 и 28 соответственно). Несколько слабее загрязнена фракция  $PM_{10}$  почв с максимальными частотой и кратностью превышения нормативов у Ni (100%, Ко 31.6), Zn (100%, Ко 26.6), Cu (93%, Ко 7.7) и As (87%, Ко 10.1). Загрязнение валовых проб почв и пыли не столь интенсивно. Санитарно-гигиенические нормативы превышены почти в 100% проб у Zn, Ni и As с максимальными Ко 8.8, 31.6 и 5.0 соответственно, а у Cu, Cd и Pb — в 67, 27,



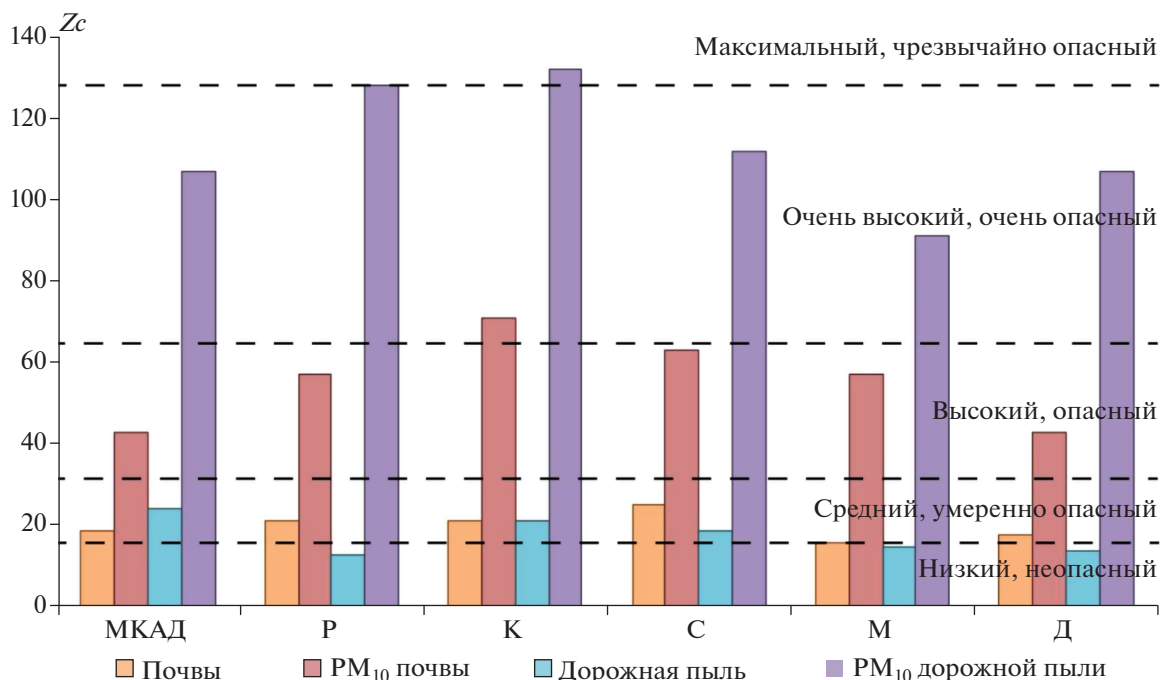


Рис. 6. Уровни суммарного показателя загрязнения  $Z_c$  и экологической опасности загрязнения придорожных почв и дорожной пыли ЗАО и их фракции  $PM_{10}$  ТММ на разных типах дорог и во дворах с автопарковками. Типы дорог: Р – радиальное шоссе, К – крупные, С – средние, М – малые дороги, Д – дворы.

27% и максимальными значениями  $K_o$  3.5, 2.8, 1.7. Таким образом, наибольшую экологическую опасность представляют три металла: Zn, Ni и Cu с близкой к 100% частотой превышения нормативов и очень высокими коэффициентами  $K_o$  для всех изучаемых компонентов. Дополнительную экологическую опасность создают высокие концентрации Pb, As, Cd и Sb в тонкодисперсных фракциях почв и пыли.

По среднему суммарному показателю загрязнения  $Z_c = 20$ , загрязнение ТММ придорожных почв ЗАО вблизи дорог разных типов относится к умеренно опасному с максимальными значениями на средних дорогах (25) и минимальными во дворах (18) и малых дорогах (16) (рис. 6). В частицах  $PM_{10}$  аккумуляция ТММ в 2.7 раза больше и средний показатель  $Z_c = 56$ . Загрязнение ТММ фракции  $PM_{10}$  почв высокое, опасное на многих дорогах, на крупных дорогах  $Z_c$  достигает максимума 71; на средних дорогах и радиальных шоссе показатель  $Z_c$  тоже высокий – 63 и 58 соответственно. Различия в суммарном загрязнении почв вблизи дорог разных типов существенны, наименее загрязненные – МКАД и дворы с автопарковками.

Полиэлементное загрязнение дорожной пыли относится к среднему, умеренно опасному уровню со средним  $Z_c = 18$ , наибольшим на МКАД и крупных дорогах (24 и 21 соответственно) и минимальным на радиальных шоссе (13) и во дворах с автопарковками (14). В мелкодисперсной фракции  $PM_{10}$  накопление ТММ превышает показате-

тель в валовых пробах в 6.3 раза. Среднее значение суммарного показателя для частиц  $PM_{10}$   $Z_c = 113$ , что указывает на их очень опасное и высокое загрязнение ТММ на всех типах дорог. Максимальные значения наблюдаются на крупных дорогах и радиальных шоссе – 132 и 128 соответственно, наименьшие показатели характерны для малых дорог – 91.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Придорожные почвы в ЗАО по сравнению с фоновыми почвами более легкие, имеют повышенный до нейтральных значений pH, большее количество  $C_{орг}$  (4.7%) и в 3 раза более высокую электропроводность. Дорожная пыль имеет супесчаный состав, слабощелочную реакцию среды, такую же электропроводность  $EC_{1:5}$  и пониженное содержание  $C_{орг}$ . Крупность дорог на физико-химические свойства дорожной пыли и почв практически не влияет.

Приоритетными поллютантами придорожных почв и их фракции  $PM_{10}$  являются W, Sb, Mo, Cu, Cd, Sn, Zn, Bi, при этом в мелкодисперсной фракции  $PM_{10}$  концентрации большинства этих элементов заметно выше из-за большей удельной поверхности. Валовое содержание ТММ в почвах ЗАО варьирует в зависимости от геохимической позиции и гранулометрического состава почв, второстепенными факторами являются реакция среды и тип дорог. Основным фактором накопле-

ния ТММ во фракции  $PM_{10}$  является гранулометрический состав почв, менее значимы положение в рельефе и приуроченность к тому или иному типу дороги или двору.

При одинаковых уровнях накопления количество приоритетных поллютантов в дорожной пыли несколько меньше, чем в почвах. В мелкодисперсных частицах  $PM_{10}$  дорожной пыли и почв набор приоритетных поллютантов совпадает, а уровни содержания во фракции  $PM_{10}$  пыли выше примерно в 2 раза. Ведущими факторами накопления большинства ТММ в дорожной пыли и частицах  $PM_{10}$  являются объем выбросов автотранспорта и тип дороги, физико-химические свойства пыли и поступление почвенных частиц.

В системе почвы–дорожная пыль– $PM_{10}$  почв– $PM_{10}$  дорожной пыли формируется парагенезис (совместное накопление ТММ с  $Kc > 2$ )  $W-Sb-Sn-Mo-Zn-Cu$ . В подсистеме  $PM_{10}$  почв– $PM_{10}$  дорожной пыли установлены значимые корреляции для  $Cu$ ,  $Mo$  и  $Sb$ , что указывает на общие источники ТММ и преобладающую роль микрочастиц в обмене веществом и ТММ между изученными компонентами.

Загрязнение ТММ придорожных почв и дорожной пыли ЗАО относится к умеренно опасному с незначительными колебаниями на разных типах дорог. Существенно сильнее загрязнены мелкие частицы  $PM_{10}$  в почвах, их загрязнение является опасным на всех типах дорог, очень опасный уровень зафиксирован на крупных дорогах (средний  $Zc = 71$ ). Мелкодисперсная фракция пыли загрязнена сильнее, чем в почвах, ее загрязнение является очень опасным и высоким (средний  $Zc = 113$ ).

Полученные результаты могут быть использованы при планировании мероприятий, направленных на уменьшение негативного влияния загрязнения придорожных почв и дорожной пыли на городскую среду и здоровье населения.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны Л.А. Безбердой, Н.Ю. Кузьминской, К.С. Набелкиной, А.В. Рыжову, А.Г. Цыхман и Г.Л. Шинкаревой за участие в полевых и лабораторных работах и В.Р. Битюковой за предоставленные данные об объемах выбросов автотранспорта.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Полевые и лабораторные работы проводились по договору 04/2017-И с Русским географическим обществом. Анализ и интерпретация данных о распределении ТММ в микрочастицах дорожной пыли и почв и оценка геохимических связей выполнены при финансовой поддержке РНФ (проект № 19–77–30004), изучение факторов накопления ТММ в почвах и пыли – в рамках Программы развития Междисциплинарной

научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Геоморфологические условия Западного округа Москвы с точками опробования придорожных почв и пыли на дорогах с разной интенсивностью движения.

Рис. S2. Распределение концентраций  $Sb$ ,  $Mo$  и  $W$  (мг/кг) в пыли на дорогах с разной интенсивностью движения в ЗАО.

Рис. S3. Факторы накопления  $W$  в придорожных почвах (а), фракции  $PM_{10}$  почв (б), дорожной пыли (в) и фракции  $PM_{10}$  дорожной пыли (г) в ЗАО Москвы. Типы дорог: Р – радиальные шоссе, К – крупные, С – средние, М – малые дороги, Д – дворы с автостоянками;  $ES_{1.5}$  – удельная электропроводность водной вытяжки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богатырев Л.Г., Жилин Н.И., Самсонова В.П., Якушев Н.Л., Кириллова Н.П., Бенедиктова А.И., Земсков Ф.И., Карпунин М.М., Ладонин Д.В., Вартанов А.Н., Демин В.В. Многолетний мониторинг снежного покрова в условиях природных и урбанизированных ландшафтов Москвы и Подмосковья // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2018. № 2. С. 85–96.
2. Большой атлас Москвы / Под ред. С.О. Шмидта. М.: Феория, 2013. 1000 с.
3. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
4. Глазковская М.А. Геохимические барьеры в почвах: типология, функциональные особенности и экологическое значение // Геохимия ландшафтов и география почв. М.: АПР, 2012. С. 26–44.
5. Губанова Д.П., Виноградова А.А., Иорданский М.А., Скороход А.И. Временные вариации состава атмосферного аэрозоля в Москве весной 2020 года // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2021. Т. 57. № 3. С. 297–309. <https://doi.org/10.31857/S0002351521030056>
6. Еремичева И.Д., Алоян А.Е., Арутюнян В.О., Ларин И.К., Чубарова Н.Е., Ермаков А.Н. Кислотность и минеральный состав осадков в Москве. Влияние противогололедных реагентов // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 6. С. 700–709.
7. Кайгородов Р.В., Тиунова М.И., Дружинина А.В. Загрязняющие вещества в пыли проезжих частей дорог и в древесной растительности придорожных полос городской зоны // Вестник Пермского ун-та. Сер. биол. 2009. Т. 36. № 10. С. 141–146.

8. Каманина И.З., Каплина С.П., Мелин Н.С. Смет транспортно-дорожного комплекса как источник загрязнения городской среды // Вестник МГОУ. Сер. естественные науки. 2019. Т. 3. № 3. С. 88–97. <https://doi.org/10.18384/2310-7189-2019-3-88-97>
9. Касимов Н.С., Безбердая Л.А., Власов Д.В., Лычагин М.Ю. Металлы, металлоиды и бенз(а)пирен в микрочастицах почв и дорожной пыли Алушты // Почвоведение. 2019. № 12. С. 1524–1538. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19120062>
10. Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е. Химический состав дорожной пыли и ее фракции PM<sub>10</sub> как индикатор загрязнения городской среды // Экология и промышленность России. 2021. Т. 25. № 10. С. 43–49. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2021-10-43-49>
11. Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. Геохимия ландшафтов Восточной Москвы. М.: АПР, 2016. 276 с.
12. Касимов Н.С., Лычагин М.Ю., Чалов С.Р., Шинкарева Г.Л. Парагенетические ассоциации химических элементов в ландшафтах // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, геогр. 2019. № 6. С. 20–28.
13. Качинский Н.А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 191 с.
14. Коломийцев Н.В., Корженевский Б.И., Толкачёв Г.Ю., Гетьман Н.О. Специальные наблюдения за загрязнением тяжелыми металлами донных отложений водных объектов в системе мониторинга // Географический вестник. 2020. № 1(52). С. 139–154. <https://doi.org/10.17072/2079-7877-2020-1-139-154>
15. Кошелева Н.Е., Дорохова М.Ф., Кузьминская Н.Ю., Рыжов А.В., Касимов Н.С. Влияние автотранспорта на экологическое состояние почв в Западном административном округе Москвы // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5, география. 2018. № 2. С. 16–27.
16. Ладонин Д.В., Михайлова А.П. Тяжелые металлы и мышьяк в почвах и уличной пыли Юго-Восточного административного округа г. Москвы: результаты многолетних исследований // Почвоведение. 2020. № 11. С. 1401–1411. <https://doi.org/10.31857/S0032180X2011009X>
17. Попов А.А., Саульская Т.Д., Шатило Д.П. Промышленные зоны как фактор экологической ситуации и дифференциации цен на жилье в Москве // Экология и промышленность России. 2016. Т. 20. № 2. С. 32–38. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2016-2-32-38>
18. Прокофьева Т.В., Герасимова М.И., Безуглова О.С., Бахматова К.А., Гольева А.А., Горбов С.Н., Жарикова Е.А., Матиян Н.Н., Наквасина Е.Н., Сивцева Н.Е. Введение почв и почвоподобных образований городских территорий в классификацию почв России // Почвоведение. 2014. № 10. С. 1155–1164. <https://doi.org/10.7868/S0032180X14100104>
19. Саев Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П., Смирнова Р.С., Башаркевич Е.Л., Онищенко Т.Л., Павлова Л.Н., Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И., Саркисян С.Ш. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
20. СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. М.: Роспотребнадзор, 2021. 469 с.
21. Укарханова Д.Т., Московченко Д.В., Юртаев А.А. К вопросу об изучении пылевидных образований в городских экосистемах // Бюл. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. 2020. № 104. С. 241–269. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2020-104-241-269>
22. Alves C.A., Evtuygina M., Vicente A.M.P., Vicente E.D., Nunes T.V., Silva P.M.A., Duarte M.A.C., Pio C.A., Amato F., Querol X. Chemical profiling of PM<sub>10</sub> from urban road dust // Sci. Total Environ. 2018. V. 634. P. 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.338>
23. Alves C.A., Vicente A.M.P., Calvo A.I., Baumgardner D., Amato F., Querol X., Pio C., Gustafsson M. Physical and chemical properties of non-exhaust particles generated from wear between pavements and tyres // Atmos. Environ. 2020. V. 224. Article № 117252. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117252>
24. Boente C., Baragaño D., García-González N., Forján R., Colina A., Gallego J.R. A holistic methodology to study geochemical and geomorphological control of the distribution of potentially toxic elements in soil // Catena. 2022. V. 208. Article № 105730. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105730>
25. Cai K., Li C. Street dust heavy metal pollution source apportionment and sustainable management in a typical city—Shijiazhuang, China // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2019. V. 16. № 14. Article № 2625. <https://doi.org/10.3390/ijerph16142625>
26. Erina O., Tereshina M., Shinkareva G., Sokolov D., Lychagin M. Natural background and transformation of water quality in the Moskva River // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2021. V. 834. № 1. Article № 012055. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/834/1/012055>
27. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Ivaneev A.I., Karandashev V.K., Fedyunina N.N., Burmistrov A.A. A contribution of nanoscale particles of road-deposited sediments to the pollution of urban runoff by heavy metals // Chemosphere. 2018. V. 210. P. 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.150>
28. Faure P., Landais P., Schlepp L., Michels R. Evidence for diffuse contamination of river sediments by road asphalt particles // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. № 7. P. 1174–1181. <https://doi.org/10.1021/es9909733>
29. Ferreira A.J.D., Soares D., Serrano L.M.V., Walsh R.P.D., Dias-Ferreira C., Ferreira C.S.S. Roads as sources of heavy metals in urban areas. The Covões catchment experiment, Coimbra, Portugal // J. Soils Sediments. 2016. V. 16. № 11. P. 2622–2639. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1492-4>
30. Filipović L., Romić M., Romić D., Filipović V., Ondrašek G. Organic matter and salinity modify cadmium soil (phyto)availability // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2018. V. 147. P. 824–831. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.041>
31. Gabarrón M., Faz A., Acosta J.A. Soil or dust for health risk assessment studies in urban environment // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2017. V. 73. № 3. P. 442–455. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0413-x>

32. Golokhvast K., Vitkina T., Gvozdenko T., Kolosov V., Yankova V., Kondratieva E., Gorkavaya A., Nazarenko A., Chaika V., Romanova T., Karabitsov A., Perelman J., Kiku P., Tsatsakis A. Impact of atmospheric microparticles on the development of oxidative stress in healthy city/industrial seaport residents // *Oxidative Med. Cell. Longevity*. 2015. V. 2015. P. 1–10. <https://doi.org/10.1155/2015/412173>
33. Gunawardana C., Egodawatta P., Goonetilleke A. Role of particle size and composition in metal adsorption by solids deposited on urban road surfaces // *Environ. Pollut.* 2014. V. 184. P. 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.010>
34. Jeong H., Ra K. Characteristics of potentially toxic elements, risk assessments, and isotopic compositions (Cu–Zn–Pb) in the PM<sub>10</sub> fraction of road dust in Busan, South Korea // *Atmosphere*. 2021. V. 12. № 9. Article № 1229. <https://doi.org/10.3390/atmos12091229>
35. Jonidi Jafari A., Kermani M., Kalantary R.R., Arfaeinia H. The effect of traffic on levels, distribution and chemical partitioning of harmful metals in the street dust and surface soil from urban areas of Tehran, Iran // *Environ. Earth Sci.* 2018. V. 77. № 2. Article № 38. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7226-8>
36. Kasimov N.S., Kosheleva N.E., Vlasov D.V., Nabelkina K.S., Ryzhov A.V. Physicochemical properties of road dust in Moscow // *Geogr. Environ. Sustain.* 2019. V. 12. № 4. P. 96–113. <https://doi.org/10.24057/2071-9388-2019-55>
37. Kasimov N.S., Vlasov D.V., Kosheleva N.E. Enrichment of road dust particles and adjacent environments with metals and metalloids in eastern Moscow // *Urban Clim.* 2020. V. 32. Article № 100638. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2020.100638>
38. Khan R.K., Strand M.A. Road dust and its effect on human health: a literature review // *Epidemiol. Health.* 2018. V. 40. Article № e2018013. <https://doi.org/10.4178/epih.e2018013>
39. Kosheleva N.E., Vlasov D.V., Korlyakov I.D., Kasimov N.S. Contamination of urban soils with heavy metals in Moscow as affected by building development // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 636. P. 854–863. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.308>
40. Krupnova T.G., Rakova O.V., Gavrilkina S.V., Antoshkina E.G., Baranov E.O., Yakimova O.N. Road dust trace elements contamination, sources, dispersed composition, and human health risk in Chelyabinsk, Russia // *Chemosphere*. 2020. V. 261. Article № 127799. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127799>
41. Lam E.J., Gálvez M.E., Cánovas M., Montofré I.L., Rivero D., Faz A. Evaluation of metal mobility from copper mine tailings in northern Chile // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. V. 23. № 12. P. 11901–11915. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6405-y>
42. Lanzerstorfer C. Toward more intercomparable road dust studies // *Critical Reviews in Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 51. № 8. P. 826–855. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1737472>
43. Liang S.-Y., Cui J.-L., Bi X.-Y., Luo X.-S., Li X.-D. Deciphering source contributions of trace metal contamination in urban soil, road dust, and foliar dust of Guangzhou, southern China // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 695. Article № 133596. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133596>
44. Maeaba W., Prasad S., Chandra S. First assessment of metals contamination in road dust and roadside soil of Suva City, Fiji // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2019. V. 77. № 2. P. 249–262. <https://doi.org/10.1007/s00244-019-00635-8>
45. Moskovchenko D., Pozhitkov R., Soromotin A., Tyurin V. The content and sources of potentially toxic elements in the road dust of Surgut (Russia) // *Atmosphere*. 2022. V. 13. № 1. Article № 30. <https://doi.org/10.3390/atmos13010030>
46. Nikolaeva O., Tikhonov V., Vecherskii M., Kostina N., Fedoseeva E., Astaikina A. Ecotoxicological effects of traffic-related pollutants in roadside soils of Moscow // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019. V. 172. P. 538–546. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.01.068>
47. Pant P., Harrison R.M. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review // *Atmos. Environ.* 2013. V. 77. P. 78–97. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.028>
48. Prokofeva T.V., Kiryushin A.V., Shishkov V.A., Ivannikov F.A. The importance of dust material in urban soil formation: the experience on study of two young Technosols on dust depositions // *J. Soils Sediments*. 2017. V. 17. № 2. P. 515–524. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1546-7>
49. Ramírez O., Sánchez de la Campa A.M., Amato F., Moreno T., Silva L.F., de la Rosa J.D. Physicochemical characterization and sources of the thoracic fraction of road dust in a Latin American megacity // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 652. P. 434–446. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.214>
50. Rienda I.C., Alves C.A. Road dust resuspension: A review // *Atmos. Res.* 2021. V. 261. Article № 105740. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2021.105740>
51. Romzaykina O.N., Vasenev V.I., Paltseva A., Kuzyakov Y.V., Neaman A., Dovletyarova E.A. Assessing and mapping urban soils as geochemical barriers for contamination by heavy metal(loid)s in Moscow megapolis // *J. Environ. Qual.* 2020. V. 50. P. 22–37. <https://doi.org/10.1002/jeq2.20142>
52. Seleznev A.A., Yarmoshenko I.V., Malinovsky G.P. Urban geochemical changes and pollution with potentially harmful elements in seven Russian cities // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. Article № 1668. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58434-4>
53. Tian S., Liang T., Li K. Fine road dust contamination in a mining area presents a likely air pollution hotspot and threat to human health // *Environ. Int.* 2019. V. 128. P. 201–209. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.050>
54. Vanegas S., Trejos E.M., Aristizábal B.H., Pereira G.M., Hernández J.M., Murillo J.H., Ramírez O., Amato F., Silva L.F.O., Rojas N.Y., Zafra C., Pachón J.E. Spatial distribution and chemical composition of road dust in two high-altitude Latin American cities // *Atmosphere*. 2021. V. 12. № 9. Article № 1109. <https://doi.org/10.3390/atmos12091109>
55. Vergel K., Zinicovskaia I., Yushin N., Frontasyeva M.V. Heavy metal atmospheric deposition study in Moscow

- region, Russia // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2019. V. 103. № 3. P. 435–440.  
<https://doi.org/10.1007/s00128-019-02672-4>
56. Vlasov D., Kasimov N., Eremina I., Shinkareva G., Chubarova N. Partitioning and solubilities of metals and metalloids in spring rains in Moscow megacity // *Atmos. Pollut. Res.* 2021. V. 12. № 1. P. 255–271.  
<https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.09.012>
57. Vlasov D., Kosheleva N., Kasimov N. Spatial distribution and sources of potentially toxic elements in road dust and its PM<sub>10</sub> fraction of Moscow megacity // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 761. Article № 143267.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143267>
58. Vlasov D., Vasil'chuk J., Kosheleva N., Kasimov N. Dissolved and suspended forms of metals and metalloids in snow cover of megacity: Partitioning and deposition rates in Western Moscow // *Atmosphere.* 2020. V. 11. Article № 907.  
<https://doi.org/10.3390/atmos11090907>
59. Wiseman C.L.S., Levesque C., Rasmussen P.E. Characterizing the sources, concentrations and resuspension potential of metals and metalloids in the thoracic fraction of urban road dust // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 786. Article № 147467.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147467>
60. Yoon S., Han S., Jeon K.-J., Kwon S. Effects of collected road dusts on cell viability, inflammatory response, and oxidative stress in cultured human corneal epithelial cells // *Toxicol. Lett.* 2018. V. 284. P. 152–160.  
<https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2017.12.012>
61. Zhang J., Peng J., Song C., Ma C., Men Z., Wu J., Wu L., Wang T., Zhang X., Tao S., Gao S., Hopke P.K., Mao H. Vehicular non-exhaust particulate emissions in Chinese megacities: Source profiles, real-world emission factors, and inventories // *Environ. Pollut.* 2020. V. 266. Article № 115268.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115268>
62. Zhang J., Wu L., Zhang Y., Li F., Fang X., Mao H. Elemental composition and risk assessment of heavy metals in the PM<sub>10</sub> fractions of road dust and roadside soil // *Particuology.* 2019. V. 44. P. 146–152.  
<https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.09.003>
63. Zheng J., Zhan C., Yao R., Zhang J., Liu H., Liu T., Xiao W., Liu X., Cao J. Levels, sources, markers and health risks of heavy metals in PM<sub>2.5</sub> over a typical mining and metallurgical city of Central China // *Aerosol Sci. Eng.* 2018. V. 2. № 1. P. 1–10.  
<https://doi.org/10.1007/s41810-017-0018-9>

## Levels and Factors of the Accumulation of Metals and Metalloids in Roadside Soils, Road Dust and Their PM<sub>10</sub> Fraction in the Western Okrug of Moscow

D. V. Vlasov<sup>1</sup>, O. V. Kukushkina<sup>1</sup>, N. E. Kosheleva<sup>1</sup>\*, and N. S. Kasimov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: natalk@mail.ru

For the first time in Moscow, using the example of the Western Okrug, a comprehensive geochemical analysis of 18 trace elements (As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ta, V, W, Zn) in roadside soils, road dust and their fraction of physical clay, representing particles with a diameter of less than 10 μm (PM<sub>10</sub>) was carried out as determined by mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. The priority pollutants of roadside soils and their PM<sub>10</sub> fraction are W, Sb, Mo, Cu, Cd, Sn, Zn, Bi, besides, in the finely dispersed PM<sub>10</sub> fraction, the concentration of most of these elements is noticeably higher due to the larger specific surface area. At the same levels of accumulation, the list of priority pollutants in road dust is shorter than in the soils. In fine particles of roadside soils and dust, the priority pollutants are the same, but the content of trace elements in the PM<sub>10</sub> fraction are about 2 times higher. In the “soil - road dust” system, a general W–Sb–Sn–Mo–Zn–Cu paragenesis is formed, and in the subsystem associated with the PM<sub>10</sub> fraction, significant correlations were established for Cu, Mo, and Sb, which indicates the predominant role of fine particles in the transfer of elements between soil and dust. The results of the regression analysis showed that the accumulation of chemical elements in soils and their PM<sub>10</sub> fraction is determined by the geochemical position, soil texture and type of road, as well as the reaction of the soil environment. In road dust and its PM<sub>10</sub> fraction, the leading factors for the accumulation of elements are the volume of vehicle emissions and the type of road, as well as the physicochemical properties of the dust. Contamination of the fine dust fraction is very high and very dangerous (total contamination factor  $Z_c = 113$ ), and the similar fraction of roadside soils has high, rising to very high ( $Z_c = 71$ ) contamination on large roads due to traffic impact. Pollution of soil and road dust in Western Okrug is classified as moderately hazardous with minor fluctuations on different types of roads.

**Keywords:** particle size fractions, physical clay, heavy metals and metalloids, urban soils, nonlinear regression analysis, Urbic Technosols

---

---

ИСТОЧНИКИ, ПУТИ  
И МАСШТАБЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

---

---

УДК 631.41:574.23:504

КОМПЛЕКСНЫЙ МОНИТОРИНГ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ  
ОКОЛО МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРЕДПРИЯТИЯ  
НА КОЛЬСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ

© 2022 г. Г. М. Кашулина\*

*Полярно-альпийский ботанический сад-институт КНЦ РАН,  
ул. Ферсмана, 18а, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия*

*\*e-mail: galina.kashulina@gmail.com*

Поступила в редакцию 24.11.2021 г.

После доработки 13.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

На основе результатов комплексного мониторинга в ближайших окрестностях одного из наиболее крупных на севере Европы источников выбросов SO<sub>2</sub> и тяжелых металлов проведено сравнение современных уровней загрязнения основных компонентов окружающей среды: атмосферных осадков, почв и семи видов дикорастущих растений. Несмотря на значительное сокращение количества выбросов в течение последних 20 лет, уровень загрязнения окружающей среды в локальной зоне в 2001–2011 гг. оставался экстремально высоким: превышение над фоном концентрации SO<sub>2</sub> в воздухе составляло десятки–сотни раз, концентрации Ni и Cu в снеге – тысячи–десятки тысяч раз, концентрации Ni и Cu в верхнем органометном горизонте подзолов (Podzols) – сотни–тысячи раз, концентрации Ni и Cu в листьях растений – десятки–сотни раз. При повышенных поступлениях с атмосферными осадками концентрации Zn и Mn в почвах остаются на близком к фону уровне, а растения испытывают острый дефицит этих важных микроэлементов. Это обусловлено прекращением потребления их растениями, удерживающими эти элементы в экосистемах. Ближайшие окрестности медно-никелевого промышленного комплекса представляют тот редкий случай антропогенного воздействия, когда его интенсивность и длительность сопровождается серьезными повреждениями растительности, вплоть до полного исчезновения, что, в свою очередь, оборачивается целым комплексом дополнительных к экстремальному загрязнению негативных экологических факторов: нарушением водного режима экосистем и ландшафтов, изменением микроклимата, деградацией почв с изменением их базовых свойств и морфологии, количественными и качественными изменениями биологического круговорота.

*Ключевые слова:* подзол, атмосферные осадки, растения, SO<sub>2</sub>, тяжелые металлы

**DOI:** 10.31857/S0032180X22050021

## ВВЕДЕНИЕ

Наблюдение за состоянием окружающей среды промышленно развитых регионов является одной из важнейших современных экологических задач. На севере Европы одним из наиболее мощных источников выбросов SO<sub>2</sub> и тяжелых металлов (ТМ) является медно-никелевый комбинат “Североникель” (ныне площадка Мончегорск КГМК), расположенный в центре Кольского полуострова. Длительное воздействие выбросов этого предприятия сопровождалось не только высоким уровнем химического загрязнения всех поверхностных компонентов окружающей среды [3, 4, 10, 13, 17, 35, 36, 40, 41], но и серьезными повреждениями экосистем [10, 18, 19, 22, 31, 41]. В середине 1990-х, загрязнение почв Ni и Cu от этого источника прослеживалось на расстоянии до 300 км, их концентрации в эпицентре выбросов превышали фоновые

значения в 600 раз [3, 36], а территория в радиусе 15 км была отнесена к зоне полного повреждения экосистем [41].

Несмотря на хорошую изученность экологического состояния окружающей среды в регионе, локальная зона медно-никелевого комбината “Североникель” продолжала привлекать внимание по нескольким причинам: слабая изученность наиболее загрязненной и поврежденной территории в ближайших окрестностях от предприятия; значительное варьирование степени повреждения экосистем (от отсутствия только наиболее чувствительных к загрязнению компонентов – мхов и лишайников до полного разрушения); существенное уменьшение объема выбросов в связи с частичной реконструкцией предприятия в 1990-х гг. (<http://www.kolagmk.ru>) и начало восстановления экосистем [18, 19]. В 2001 г. в локаль-

**Таблица 1.** Удаленность площадок мониторинга от источника выбросов, медиана концентрации Ni в верхнем органогенном горизонте почв, а также состав древесного и напочвенного яруса

Площадка	Расстояние от источника, км	Ni в гор. О, мг/кг	Древесный ярус	Напочвенный покров
I-1	17.2	1270	Редкие молодые сосны	Техногенная пустошь
I-2	17.1	1758	Редкие молодые сосны	Редкие кустарнички
I-3	17.1	1434	Отсутствует	Осоково-пушицевое низинное болото
II-1	7.9	6830	Редкие кустистые березы	Техногенная пустошь
II-2	7.7	7002	Редкие кустистые березы	Редкие кустарнички
II-3	7.6	10250	Отсутствует	Пушицевое низинное болото
IIА-1	11.5	1873	Сосны молодняк	Единичные кустарнички
IIА-2	11.5	834	Редкие молодые сосны	Редкие кустарнички
IIА-3	11.3	3993	Отсутствует	Пушицевое низинное болото
III-2	7.6	1781	Редкие молодые сосны	Техногенная пустошь
III-4	7.8	2754	Отсутствует	Осоковое низинное болото
IV-1	3.2	Нет	Техногенная пустошь	Техногенная пустошь
IV-2	3.3	10274	Единичные сосны и березы	Техногенная пустошь
IV-3	3.4	6458	Отсутствует	Пушицевое низинное болото
V-1	4.2	1081	Техногенная пустошь	Техногенная пустошь
V-2	3.1	3417	Ель с березой	Черника
V-3	2.5	2204	Густой молодой березняк	Кустарнички
V-4	1	2939	Отсутствует	Пушицевое низинное болото

ной зоне воздействия комбината “Североникель” был организован комплексный экологический мониторинг [4, 6, 8, 9, 30]. Методические особенности организованного мониторинга были обусловлены спецификой источника выбросов (большим набором разнообразного спектра действия выбрасываемых компонентов (SO<sub>2</sub>, Ni, Cu, Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Hg, Mg, Mn, Pb, Sb, Sc, Tl, V, Zn и др.) [36, 40], большими объемами выбросов [http://www.kolagmk.ru], длительностью (более 70 лет) воздействия), а также значительным повреждением экосистем [10, 18, 19, 31, 41] и появлением негативных косвенных факторов за счет разрушения растительности [31]. Из-за сложного состава выбросов, интенсивности и длительности воздействия, а также высокой чувствительности северо-таежных экосистем в локальной зоне изменились не только свойства основных компонентов окружающей среды, но и структура и функционирование экосистем и ландшафтов. Поэтому организованный мониторинг имел комплексный характер, и исследованиями были охвачены все основные природные среды. Из-за большого объема полученных результатов они были опубликованы в серии статей, посвященных отдельным средам: атмосферным осадкам [28], почвам [4–8] и растениям [9]. Данная статья представляет обзор всего комплекса проведенных исследований, чтобы, по возможности, показать

более полный спектр негативных экологических последствий прямого и косвенного (через разрушение растительности) воздействия длительного экстремального загрязнения выбросами комбината “Североникель”.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения комплексного мониторинга в 2001 г. было заложено 20 стационарных площадок, организованных в 6 катен (I, II, IIА, III, IV и V) и расположенных на расстоянии от 1 до 17 км в разных направлениях от комбината “Североникель” (табл. 1). Катены и площадки выбирались таким образом, чтобы они значительно различались по состоянию экосистем. Регулярные наблюдения на площадках велись в 2001, 2002 и 2005–2011 гг. в 20-х числах августа. На отдельных площадках по некоторым параметрам наблюдения продолжают по настоящее время.

*Исследуемые среды:* суммарные летние осадки на высоте 1.5 м, снежный покров в конце марта [28], основные горизонты почв из индивидуального разреза при базовом обследовании в 2001 г. [5, 6, 8], смешанные образцы слоя 0–3 см верхнего генетического горизонта почв [4, 6]; смешанные образцы листьев/хвои семи видов растений: березы (*Betula pubescens* Ehrh.); ивы (*Salix* sp.), сосны (*Pinus friesiana* Wich.), ели (*Picea obovata* Ledeb.), чер-

ники (*Vaccinium myrtillus* L.), брусники (*Vaccinium vitis-idaea* L.); вороники (*Empetrum hermaphroditum* (Lange) Hager) [9].

**Определяемые параметры.** В образцах основных горизонтов из индивидуальных разрезов определяли гранулометрический состав, валовой состав ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ), физико-химические свойства (рН солевой и водной вытяжек, гидролитическую кислотность, обменные Ca и Mg, емкость катионного обмена (ЕКО), степень насыщенности почвенного поглощающего комплекса (ППК) основаниями) [6], содержание и состав органического вещества по Тюрину в модификации Пономаревой и Плотниковой [8] и валовые (разложение смесью HF и  $\text{HNO}_3$ ) содержания Ni, Cd, Cu, Co, Mn, Pb и Zn [5]. В смешанных образцах поверхностных горизонтов определяли физико-химические свойства [6] и кислоторастворимые (разложение концентрированной  $\text{HNO}_3$ ) формы Ni, Cu, Co, Mn и Zn [4]. В суммарных пробах летних атмосферных осадков и талой снеговой воде определяли основные катионы и анионы, а также Ni, Cd, Cu, Co, Mn, Pb и Zn в растворенной и твердой (осадок на фильтре) формах [31]. В листьях/хвое растений определяли зольные элементы (Si, Al, Fe, Ca, Mg, P, Mn, K), а также Ni, Cd, Cu, Co, Mn, Pb и Zn (разложение концентрированной  $\text{HNO}_3$ ) [9].

В системе мониторинга не было собственных фоновых участков. Хорошая изученность региона позволила использовать имеющиеся данные для характеристики естественных уровней всех определенных показателей.

Обработка данных включала определение основных статистических параметров распределения всех исследованных характеристик с использованием Microsoft Excel 2010. Для оценки достоверности различий между наборами данных использовали *U*-критерий Манна–Уитни ([http://www.psychol\\_ok.ru/statistics/mann\\_whitney](http://www.psychol_ok.ru/statistics/mann_whitney)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разные компоненты выбросов комбината “Североникель” обладают разными химическими свойствами, по-разному ведут себя в окружающей среде и оказывают различное воздействие на окружающую среду.

$\text{SO}_2$  – основной компонент выбросов. Объемы его выбросов достигли максимума – более 250 тыс. т/год к середине 1980-х гг. После частичной реконструкции предприятия выбросы  $\text{SO}_2$  начали сокращаться и к 2001 г. (начало мониторинга) уменьшились до 43,5, к 2011 г. – до 31,3 тыс. т/год (<http://www.kolagmk.ru>). В начале 1990-х средние за месяц концентрации  $\text{SO}_2$  в воздухе около медно-никелевых предприятий могли превышать

80, средние за сутки – 1000, а средние за час – 3000 мкг/м<sup>3</sup> [29]. Средняя смоделированная концентрация  $\text{SO}_2$  в радиусе 15 км вокруг комбината “Североникель” с полностью поврежденными экосистемами в 1995 г. превышала 40 мкг/м<sup>3</sup> [41].

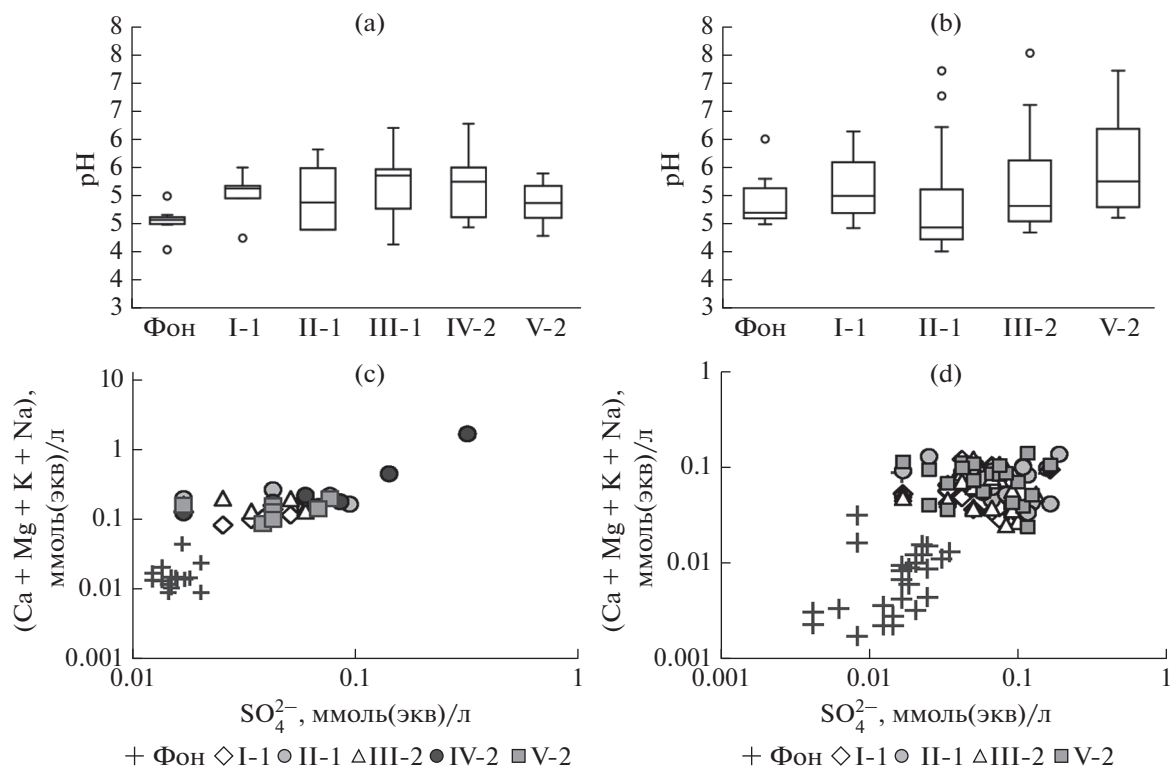
За время проведения исследований (2001–2011 гг.) концентрация  $\text{SO}_2$  в воздухе локальной зоны оставалась повышенной. Согласно официальным данным [1], максимальная разовая концентрация  $\text{SO}_2$  в ближайшем к площадкам мониторинга населенном пункте г. Мончегорск (4 км на ССВ от источника) превышала ПДК – 500 мкг/м<sup>3</sup> [ГН 2.1.6.3492-17] в 1–2% случаев, превышения среднесуточных ПДК (50 мкг/м<sup>3</sup>) не отмечено. Известно, что в воздухе наиболее чистой территории на Севере Финляндии – районе Палласа – средняя концентрация  $\text{SO}_2$  составляет менее 1 мкг/м<sup>3</sup> [20], а концентрация 2–4 мкг/м<sup>3</sup> уже вызывает изменения в составе эпифитных лишайников и микроскопические изменения в структуре хвои сосны [22].

Несмотря на высокие объемы выбросов  $\text{SO}_2$ , подкисление атмосферных осадков и почв не было признано международными экспертами серьезной экологической проблемой в регионе [22]. Это обусловлено незначительным увеличением концентрации сульфат-аниона в атмосферных осадках около источника выбросов из-за медленного протекания реакции окисления  $\text{SO}_2$  до аниона сильной минеральной кислоты  $\text{SO}_4^{2-}$  и наличия достаточного количества основных катионов в выбросах для его нейтрализации [30].

На мониторинговых площадках в 2001–2011 гг. (рис. 1) медиана концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  в талой снеговой воде на самой удаленной пл. I-1 превышала фоновые значения (0,73 мг/л, [28]) в 2,6 раза, на самой загрязненной пл. IV-2 – в 4 раза. При этом увеличение содержания суммы основных катионов в снеговой воде на площадках мониторинга в эквивалентном выражении было в 2–3 раза больше, чем  $\text{SO}_4^{2-}$ . В результате кислотность талой снеговой воды на всех площадках мониторинга была меньше по сравнению с фоном (рН 4,6 [28]): медиана рН на пл. I-1 составила 5,2, на пл. IV-2 – 5,7.

Медиана концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  в дождевой воде на самой удаленной пл. I-1 превышала фоновые значения (0,017 ммоль(экв)/л, [28]) в 3 раза, на пл. II-1 (на пл. IV-2, дождевые осадки не отбирали) – в 4,5 раза. Превышение суммы Ca, Mg, K, Na над фоном (0,017 ммоль(экв)/л, [28]) в дождевой воде было больше и варьировало от 7 (пл. I-1 и III-2) до 9 раз (пл. II-1 и V-2). Но кислотность дождевой воды уменьшилась по сравнению с фоном (рН 4,7) менее значительно и не на всех площадках.





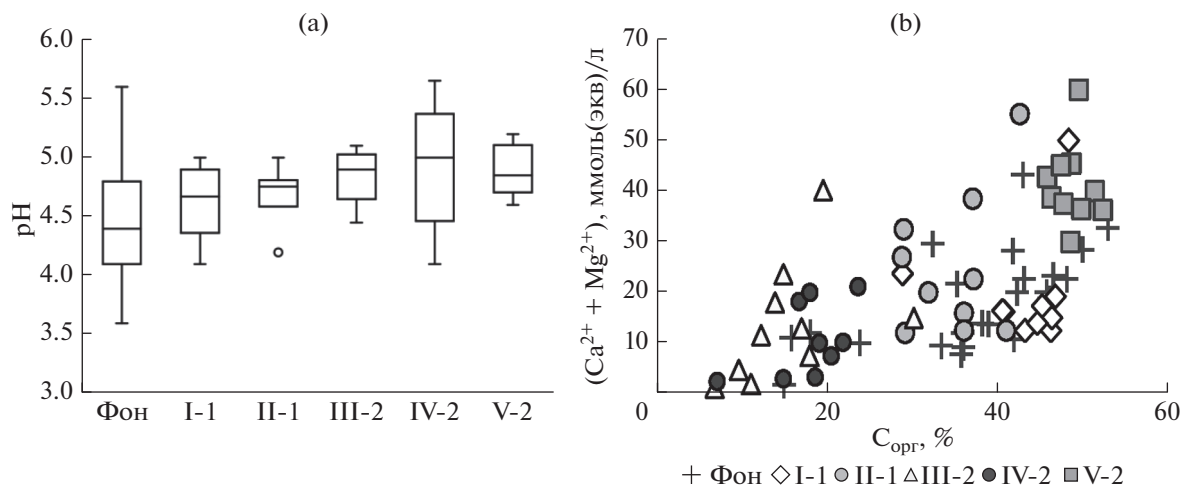
**Рис. 1.** Показатели кислотного состояния атмосферных осадков на некоторых площадках мониторинга (I-1–V-2) в локальной зоне воздействия выбросов комбината “Североникель” и в фоновых условиях (Фон): pH талой снеговой воды (а), pH дождевой воды (б), соотношение концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$  и суммы основных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) в талой снеговой воде (с) и в дождевой воде (д). Данные на частях рисунка (а) и (б) представлены в виде диаграммы “ящик с усами”, где границами ящика служат первый и третий квартили, линия в середине ящика – медиана, длина усов – пределы 1.5 межквартильного размаха, кружки – выбросы, выходящие за пределы 1.5 межквартильного размаха.

Несмотря на экстремальную и длительную техногенную нагрузку, кислотность верхнего органического горизонта подзолов в локальной зоне (рис. 2) оказалась на 0.2 (пл. I-1) – 0.5 (пл. III-2, IV-2 и V-2) единиц pH меньше фоновой (pH 4.4, [6]). Сумма обменных  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в деградированном горизонте O подзолов на некоторых площадках оказалась снижена относительно фона (20 смоль(экв)/кг, [6]). Однако это было вызвано косвенным воздействием выбросов через гибель растений, прекращение поступления свежего опада и, как следствие, уменьшение содержания органического вещества [8] и ЕКО в почвах [6]. Распределение содержания обменных оснований как в локальной зоне ( $r = 0.64$ ,  $N = 49$ ), так и в фоновых условиях ( $r = 0.62$ ,  $N = 31$ ) достоверно ( $p < 0.01$ ) коррелировало с распределением содержания органического вещества. Минимальное содержание обменных оснований пришлось на площадки III-2 и IV-2, где содержание органического вещества в процессе деградации почв снизилось наиболее значительно.

**Поведение антропогенной серы в почвах.** Предшествующие исследования не выявили влияния выбросов на уровни общего содержания и кон-

центрации подвижных форм S в верхнем горизонте O подзолов [23, 33, 35]. Анализ поведения S в окружающей среде на основе комплексных исследований [29, 30] показал, что антропогенный сульфат-анион не аккумулируется в горизонте O из-за низкой емкости анионного обмена этого горизонта и наличия более сильного конкурирующего аниона –  $\text{PO}_4^{3-}$ . Благодаря способности оксидов и гидроксидов Fe и Al адсорбировать сульфат-анион [24], горизонт ВНF подзолов в окрестностях комбината “Североникель” отреагировал небольшим увеличением содержания S и ее подвижности [29]. Баланс S для малого водосбора в окрестностях комбината “Североникель” в 1994 г. подтвердил отсутствие значительной аккумуляции антропогенной S в почвах: вынос этого элемента с поверхностными водами составил 90% от его поступления с атмосферными осадками [3].

**Сера в растениях.** Как показали предшествующие исследования, растения слабо реагируют на избыток соединений S в окружающей среде около медно-никелевых предприятий [10, 17, 35, 38]. Наиболее очевидными способами проникновения антропогенной S в листья растений являют-



**Рис. 2.**  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  (а) и соотношение суммы обменных  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в смоль(экв)/кг и содержания  $\text{C}_{\text{орг}}$  (% на а. с. п.) (б) в верхнем органогенном горизонте подзолов на некоторых площадках мониторинга (I-1–V-2) в локальной зоне воздействия выбросов комбината “Североникель” и в фоновых условиях (Фон). Данные 2005–2011 гг. Комментарии для части рисунка (а) в подрисуночной подписи рис. 1.

ся: непосредственное поступление  $\text{SO}_2$  из воздуха в листья через устьица и оседание пыли с высоким содержанием сульфидов металлов на поверхности листьев. Как показали результаты экспериментов, концентрация S в листьях растений увеличивается при небольшом повышении концентрации  $\text{SO}_2$  в воздухе [26]. Однако растения могут регулировать газообмен, закрывая устьица при более высоких концентрациях  $\text{SO}_2$  в воздухе [34]. Наличие частиц сульфидов и оксидов металлов было обнаружено и в снеге [25], и на поверхности хвои сосны около комбината “Североникель” [41]. Однако увеличение концентрации S на поверхности в восковом налете оказывало очень слабое влияние на ее общее содержание в хвое сосны из-за небольшой доли воска в массе хвоинок [35].

Как показали результаты, реакция растений на повышенные концентрации соединений S в окружающей среде около комбината “Североникель” не является однозначной. Не только степень, но и направленность изменения концентрации S в листьях растений локальной зоны по сравнению с фоном также, как и ее абсолютная концентрация, зависели от вида растений, площадки и года опробования (рис. 3). Наиболее значительное увеличение концентрации S по сравнению с фоном было отмечено в хвое ели, что согласуется с выводами других исследователей [17, 38, 39]. Наиболее значительно (в 1.7 раза) концентрация S в хвое ели возросла на второй по уровню загрязнения пл. II-1 (на самой загрязненной пл. IV-2 ель отсутствует). Концентрация S в хвое сосны в большинстве образцов варьировала на уровне, близком к фоновому, с единичными высокими значениями на самых загрязненных площадках IV-2 (до двух раз превышение над фоном) и II-1 (до

3.8 раз больше фона). В листьях березы только на площадке IV-2 (3 км от источника) концентрация S во всех образцах была больше фоновой, а единичные значения превышали фон до 3 раз. Наоборот, на удаленных площадках с низким плодородием почв (пл. I-1 – 17 км и III-2 – 11 км) содержание S в листьях березы было меньше фонового. В листьях вороники небольшой дефицит S был отмечен на всех площадках независимо от уровня загрязнения. Однако, согласно *U*-критерию Манна-Уитни, концентрация S в растениях локальной зоны не имеет значимых отличий от фона для всех видов растений и на всех площадках, за исключением березы на самой загрязненной площадке IV-2 в 3 км от источника, где выжили единичные очень угнетенные деревья.

**Никель (Ni)** – основной металл-загрязнитель. Высокое и масштабное загрязнение окружающей среды этим металлом является наиболее очевидным последствием воздействия медно-никелевых предприятий в регионе [10, 17, 21, 25, 35, 36, 40, 41]. В 2005–2011 гг. общая концентрация Ni в талой снеговой воде на площадках мониторинга превышала фоновые значения (0.27 мкг/л [31]) от 680 на пл. I-1 (17 км от источника) до 13500 раз на пл. IV-2 (в 3 км от источника) (рис. 4). При этом концентрации Ni в талой снеговой воде в локальной зоне сохранились на уровне 1994 г. [21], когда, согласно официальным данным, уровни его выбросов были в 3–4 раз выше. Отсутствие реакции снега на уменьшение выбросов Ni связано с поступлением техногенной пыли от неучтенных низких источников (вентиляции, дверей и окон) с приземными потоками [21].

Дождеприемники на высоте 1.5 м над землей улавливали, в основном, только загрязнители,

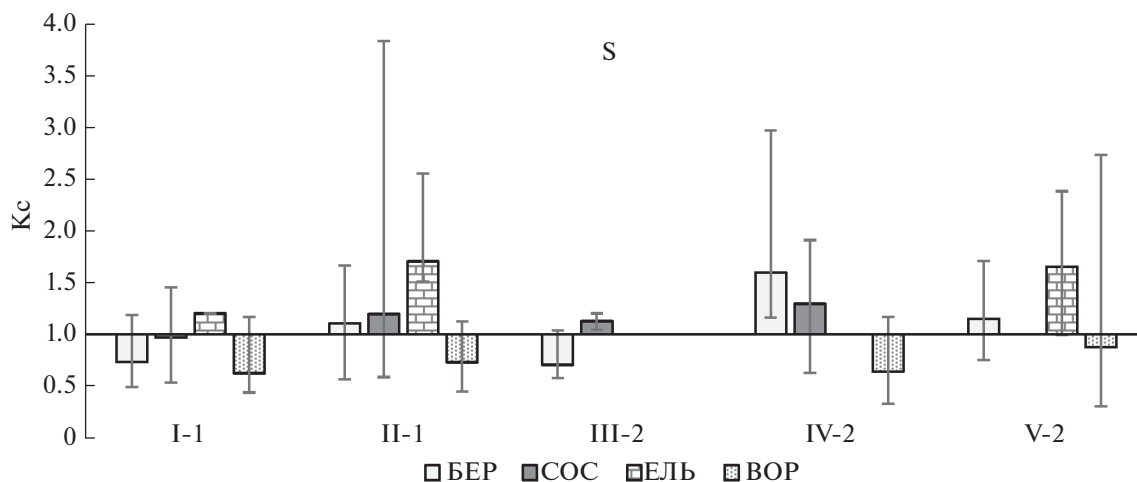


Рис. 3. Превышение над фоном ( $K_c$ ) медианы, минимальной и максимальной концентрации  $S$  в листьях березы (БЕР), в хвое сосны второго года (СОС) и ели (ЕЛЬ) и листьях вороники (ВОР) на некоторых площадках мониторинга (I-1–V-2) в локальной зоне воздействия выбросов комбината “Североникель”. Данные 2005–2011 гг.

поступающие из труб высотой 90–110 м. Концентрация  $Ni$  в дождевой воде в 2005–2011 гг. уменьшилась по сравнению с 1994 г. в 3 раза [21]. Общая концентрация  $Ni$  в дождевой воде в 2005–2011 гг. варьировала от 17.2 мкг/л на пл. I-1 (17 км от источника) до 43.4 мкг/л на пл. II-1 (8 км от источника выбросов). Превышение над фоном (0.13 мкг/л [37]) при этом составило от 70 (пл. I-1) до 200 (пл. II-1) раз. Распределение концентрации  $Ni$  между площадками определялось, в основном, расположением относительно источника выбросов. Однако различия по концентрации  $Ni$  между различными порциями дождевой воды на одной площадке были значительно больше, чем между площадками и составляли десятки–сотни раз [21]. Доля твердого выпадения  $Ni$  с атмосферными осадками мало зависела от удаленности площадки и более значительно варьировала по годам. В талой снеговой воде доля твердого выпадения  $Ni$  варьировала от 0 (потери при оттепелях) до 90% с медианой 57% ( $N = 135$ ), в дождевой воде – от 0 до 97%, с медианой 43% ( $N = 133$ ).

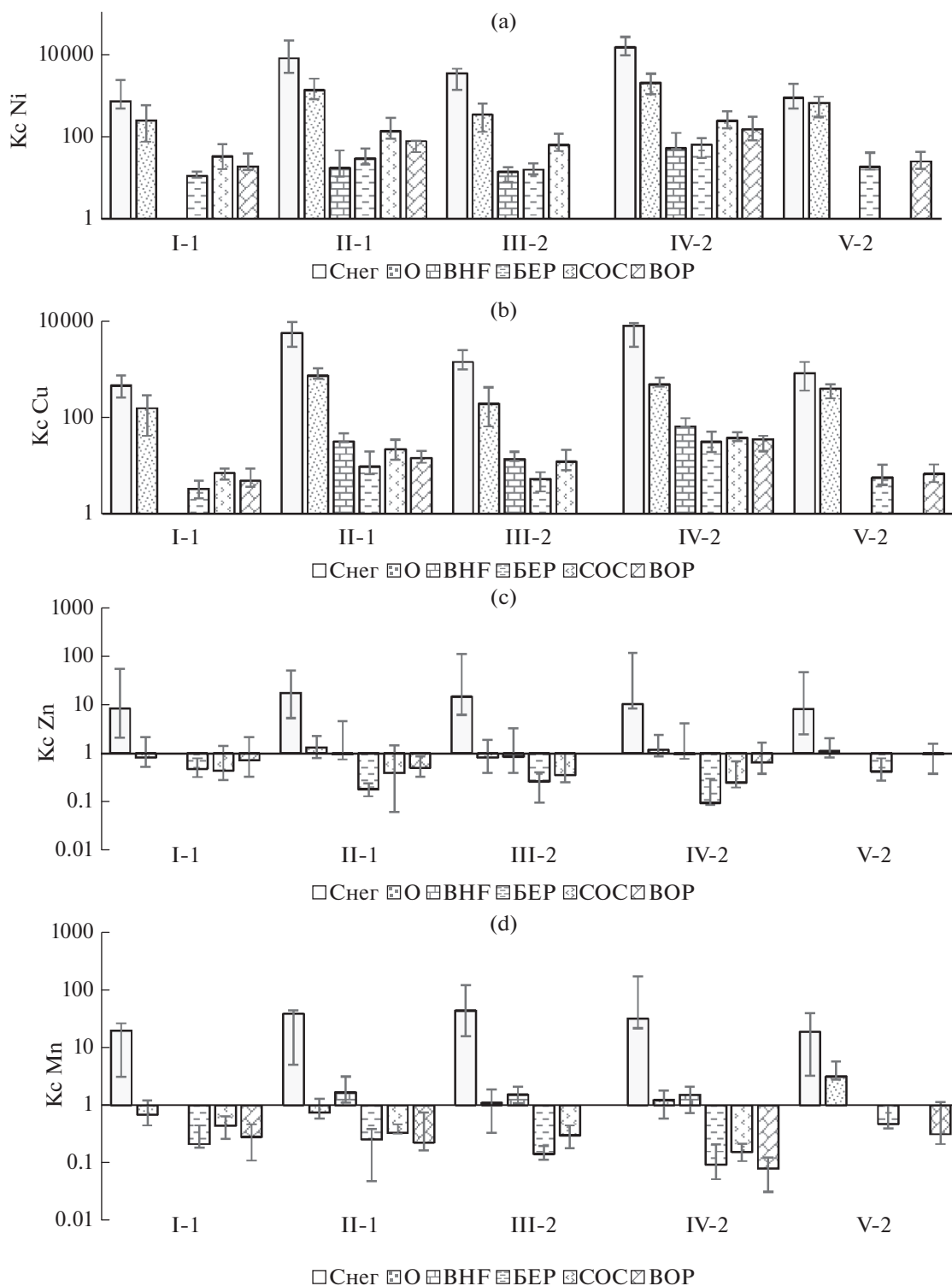
*Ni в почве.* Почва является той средой, которая взаимодействовала с техногенным потоком с самого начала функционирования предприятия и оказалась способной аккумулировать очень большие количества антропогенного  $Ni$  [36, 40, 41]. По данным 2001–2011 гг., концентрация  $Ni$  в верхнем органогенном горизонте подзолов в локальной зоне после более 70 лет воздействия выбросов достигла экстремально высокого уровня, приблизившись к уровням, свойственным перерабатываемым рудам ( $Ni$  – 0.24–4.2%, [www.nornik.ru](http://www.nornik.ru)) [4, 5]. При этом концентрация  $Ni$  в деградированном горизонте O на самой удаленной площадке мониторинга I-1 (медиана за 2001–2011 гг.) превышала фоновое значение (5.5 мг/кг, [4]) в 230 раз, на самой близкой к источнику площадке IV-2 – в 1900 раз.

Максимальная концентрация  $Ni$  в остатках горизонта O на этой площадке достигала 16000 мг/кг.

Концентрация  $Ni$  в нижних горизонтах подзолов была значительно меньше, не только из-за отсутствия прямого контакта с техногенным потоком, но и из-за меньшей сорбционной емкости. Поэтому даже при выходе на поверхность горизонта ВНФ в случае полного разрушения горизонта O, концентрация  $Ni$  превышала фоновые значения (фон – 16.3 мг/кг, [4]) только от 10 (пл. III-2) до 50 раз (пл. IV-2). Загрязнение почв  $Ni$  прослеживалось до нижних горизонтов, где его концентрация превышала фоновые значения (29.8 мг/кг) от трех (пл. I-1 и III-2) до восьми (пл. II-1) раз [5].

Распределение степени загрязнения верхних слоев почв  $Ni$  между площадками не всегда соответствовало их удаленности от источника выбросов и уровню загрязнения снежного покрова по ряду причин: снижения сорбционной емкости из-за уменьшения содержания органического вещества, достижения предела насыщения на наиболее загрязненных площадках или разбавления концентрации в верхнем слое почв поступающим свежим опадом листьев растений со значительно меньшей концентрацией  $Ni$  в наименее поврежденных экосистемах [4].

Представление содержания загрязняющего элемента в виде концентрации является информативным с точки зрения достижения опасных уровней в самой почве. Однако эта величина не может охарактеризовать аккумулирующую способность отдельных горизонтов или всего профиля. За счет большей плотности сложения и большей мощности отдельные минеральные горизонты сравниваются с горизонтом O по способности аккумулировать  $Ni$ . Так, по данным исследования 1994 г., в подзолах, расположенных в 5–10 км от комбина-



**Рис. 4.** Превышение над фоном ( $K_c$ ) медианы, минимальной и максимальной концентраций Ni (a), Cu (b), Zn (c) и Mn (d) в талой снеговой воде (Снег), верхнем органогенном (O) и в иллювиальном (ВНФ) горизонтах подзолов, в листьях березы (БЕР), в хвое сосны второго года (СОС) и листьях вороники (ВОР) на некоторых площадках мониторинга (I-1–V-2) в локальной зоне воздействия выбросов комбината “Североникель”. Данные 2005–2011 гг.

та “Североникель”, запасы Ni во всем профиле, включая верхние 10 см горизонта С, составили 40–60 г/м<sup>2</sup> [3]. При этом они превышали его запасы в почвах фоновых территорий на 30–40 г/м<sup>2</sup>. При уровне годового выпадения Ni в 1994 г., оцениваемого в 850 мг/м<sup>2</sup>, это означало, что почва аккумулировала 40–50-летнюю норму выпадений Ni. В то же время балансовые расчеты показывали, что загрязненные почвы продолжали удерживать большую часть Ni, поступающего с атмосферными осадками.

*Ni в растениях.* В фоновых условиях Ni потребляется растениями в небольших количествах. Медианы концентраций Ni в растениях на северо-востоке Европы вне зоны загрязнения [39] между видами растений распределялись следующим образом: в листьях березы – 3.9, в листьях ивы – 9.0, в хвое сосны второго года – 1.1, в хвое ели второго года – 1.3, в листьях черники – 1, в листьях брусники – 0.7, в листьях вороники – 2.6 мг/кг. В наших исследованиях эти значения были использованы в качестве фоновых.

Значительное повышение концентрации Ni в растениях около медно-никелевых предприятий было отмечено многими исследователями [10, 11, 13, 17, 35, 39, 41]. Уровень загрязнения растений в локальной зоне в 2001–2011 гг. оказался значительно ниже, чем в атмосферных осадках и верхних горизонтах почв. И абсолютная концентрация Ni в листьях растений, и ее превышение над фоном зависели от вида растений. Из наиболее широко представленных в локальной зоне видов растений максимальное превышение над фоновой концентрацией Ni было свойственно хвое сосны: отношение к фону варьировало от 32 (пл. I-1, 17 км от источника) до 230 раз на пл. IV-2 – 3 км от источника. Отношение к фону для листьев березы было значительно меньше: от 11 раз на пл. I-1 до 60 раз на пл. IV-2.

Никель является токсичным элементом [16]. Однако выявленная высокая концентрация Ni не являлась губительной для выживших к началу исследований (2001 г.) растений, поскольку за весь период наблюдений на площадках мониторинга не погибло ни одно растение. Но Ni может быть одной из причин угнетенного состояния растений в локальной зоне.

*Медь* – второй по уровню выбросов металл-загрязнитель [28]. В 2005–2011 гг. концентрация Cu в талой снеговой воде на самой удаленной площадке I-1 варьировала от 83 до 240 с медианой 146 мкг/л. На самой загрязненной площадке IV-2 – от 930 до 2900, медиана 2550 мг/л. В снеговой воде на всех площадках доля твердого выпадения Cu значительно варьировала в зависимости от года опробования: от 0 до 50–70%. Превышение медианы концентраций Cu в снеге над фоном (0.32 мкг/л [21, 28]) на самой удаленной площад-

ке составило 450 раз, на самой загрязненной пл. IV-2 – почти в 8000 раз, что в 1.5 и 1.7 раза соответственно меньше, чем Ni. Концентрация Cu в дождевой воде на высоте 1.5 м на самой удаленной площадке I-1 (17 км) в 2005–2011 гг. варьировала от 2 до 122, медиана – 38 мкг/л, на второй по уровню загрязнения пл. II-1 (8 км) от 22 до 434, медиана – 78 мкг/л. Медиана доли твердого осадка в дождевой воде варьировала от 32 на пл. II-1 до 42% на пл. V-2.

Сравнение данных 2005–2011 гг. с данными обследования 1994 г. [21] в локальной зоне не выявили уменьшения загрязнения снега Cu за этот период, хотя выбросы сократились почти в 2 раза. За то же время в дожде на высоте 1.5 м концентрация растворенной формы Cu сократилась почти в 5 раз.

*Медь в почве.* Как и для Ni, по данным 2005–2011 гг. концентрация Cu в верхнем органогенном горизонте подзолов локальной зоны достигла экстремально высокого уровня, приблизившись к уровням, свойственным перерабатываемым рудам – 0.36–5.8% (www.nornik.ru). Ее концентрация в деградированном горизонте O подзола на самой удаленной площадке I-1 варьировала от 300 до 2000 с медианой 1034 мг/кг. Хотя максимальная концентрация Cu в снеге была обнаружена на пл. IV-2, в гор. O она пришлась на пл. II-1 (8 км от источника): варьировала от 4250 до 7000, с медианой 4900 мг/кг. Такое несоответствие распределения нагрузки и содержания Cu в почве обусловлено зависимостью концентрации Cu от содержания органического вещества [4]. Почва на пл. IV-2 находится на более глубокой стадии деградации и потеряла больше органического вещества в гор. O по сравнению с пл. II-1 (рис. 2).

Из-за меньшей концентрации Cu в локальной зоне и большей ее концентрации в фоновых условиях (6.7 мг/кг) степень загрязнения горизонта O подзолов Cu в локальной зоне была меньше по сравнению с Ni: превышение над фоном варьировало от 150 на пл. I-1 до 730 раз на пл. IV-2 (рис. 4). Концентрация и степень загрязнения Cu горизонта ВНФ значительно меньше по сравнению с горизонтом O: превышала фоновые значения от 13 (пл. III-2) до 65 (пл. IV-2) раз.

Балансовые расчеты по данным комплексного обследования водосбора в 5–10 км от источника выбросов в 1994 г. показали, что несмотря на экстремально длительное загрязнение и разрушение экосистем, почва продолжала активно аккумулировать Cu: в поверхностные воды выносилось всего около 2% Cu, поступившей с атмосферными осадками [3].

*Медь в растениях.* Медиана концентрации Cu в листьях растений в фоновых условиях составляла (мг/кг): в листьях ивы – 7.7, черники – 6.5, березы – 5.7, вороники – 5.2, брусники – 4.1, в хвое сосны – 2.7, ели – 2.1 [39]. Изменение concentra-

ции Си в листьях растений в локальной зоне по сравнению с фоном также, как и для Ni, зависело от вида растений и было значительно меньше по сравнению с атмосферными осадками и верхним органометрическим горизонтом почв (рис. 4). Максимальное превышение концентрации над фоном было свойственно хвое сосны (от 7 на пл. I-1 до 37 раз на пл. IV-2), минимальное – листьям березы (от 3 на пл. I-1 до 31 раз на пл. IV-2).

Различия по загрязнению растений Си между самой удаленной пл. I-1 и самой загрязненной площадкой IV-2 (для березы – 9.5, для сосны 5.3, для вороники – 7.2 раз) значительно меньше, чем снега (в 17.5 раз), но немного больше, чем гор. О почв (4.7 раза). Концентраций Си в растениях в разные годы опробования на одной площадке различались в 2–3 раза.

*Цинк (Zn)* является сопутствующим загрязнителем. На его присутствие в выбросах указывают повышенные концентрации Zn в атмосферных осадках около комбината “Североникель” [21, 28, 37]. По данным 2005–2011 гг. общая концентрация Zn в талой снеговой воде на площадках мониторинга варьировала от 6.7 (пл. I-2 в 2011 г.) до 707 (пл. II-3 в 2005 г.) мкг/л. Для концентраций Zn в снеге свойственно очень высокое (до 8–10 раз) варьирование по годам на одной площадке. Доля твердого выпадения Zn была значительно меньше по сравнению с Ni и Си и составила 22% (медиана,  $N = 138$ ). Превышение над фоном общей концентрации Zn в снеге на площадках, на которых представлены все основные среды (рис. 4), варьировало от 7 (пл. I-1) до 17.5 (пл. II-1) раз. Общая концентрация Zn в дождевой воде на высоте 1.5 м варьировала от 0.5 до 472 мкг/л ( $N = 138$ ). При этом различия между образцами на одной площадке были больше, чем между площадками с различным уровнем загрязнения [28]. Медиана общей концентрации Zn в дождевой воде на самой удаленной площадке I-1 составила 10 мкг/л, на второй по уровню общего загрязнения пл. II-1 – 15 мкг/л. Доля твердого выпадения в дождевой воде была равна 38% (медиана) от его общей концентрации Zn.

Цинк является важным микроэлементом. В естественных подзолах региона его концентрация в гор. О варьирует от 12.7 до 103 мг/кг, медиана 42.8 мг/кг [4]. В гор. ВНФ – от 3.7 до 209 с медианой 24.7 мг/кг. В отличие от снега, концентрация кислоторастворимых форм Zn в деградированном горизонте О и в оказавшемся на поверхности иллювиальном горизонте ВНФ подзола на площадках мониторинга не выходила за пределы естественного варьирования. В гор. О концентрация Zn варьировала от 19 (пл. III-2 в 2010 г.) до 116 мг/кг на пл. IV-2 в 2002 г. При этом его распределение между площадками не зависело ни от удаленности источника выбросов, ни от уровня

его выпадения за зимний период [4]. Наиболее высокая концентрация Zn в гор. О, однако была обнаружена на дополнительной пл. V-3 (варьировала от 57 до 113 с медианой 75.2 мг/кг) с густым древостоем из молодой березы. Постоянное поступление свежего опада листьев березы с высоким содержанием Zn и поддерживало его более высокое содержание в гор. О на этой площадке в отличие от других более разрушенных площадок.

Отсутствие аккумуляции в наземной части водосбора является характерным для поведения Zn, если только он не потребляется растениями [27]. Поскольку растительность была повреждена и эффективность работы биологического барьера значительно снижена, вынос Zn с поверхностными водами в локальной зоне воздействия комбината “Североникель” превышал его поступление с атмосферными осадками [3].

*Zn в растениях.* Цинк представляется очень интересным элементом, поскольку с одной стороны – это сопутствующий загрязнитель, с другой стороны – важный и дефицитный для северо-таежных растений микроэлемент. Различия между видами растений в фоновых условиях по концентрации Zn (медианы) составляли около 16 раз: самые низкие 13 мг/кг были свойственны листьям вороники и черники; наибольшие листьям ивы – 125 мг/кг и березы – 205 мг/кг [38]. Несмотря на повышенные концентрации в снеге и близком к фоновому содержанию Zn в гор. О подзолов, его концентрация в растениях локальной зоны была значительно меньше фона. При этом растения сохраняли свои видовые особенности, и так же как в фоновых условиях максимальная его концентрация была свойственна листьям березы (медиана 53 мг/кг,  $N = 79$ ) и ивы (медиана 34 мг/кг,  $N = 50$ ), наименьшая – кустарничкам, особенно воронике (медиана 11 мг/кг,  $N = 53$ ).

Степень обеднения Zn листьев растений в локальной зоне относительно фона зависит не только от вида растений, но и от площадки. Наиболее значительно концентрация Zn в растениях снизилась на наиболее загрязненных площадках IV-2, II-1, II-2 и на пл. III-2, характеризующейся низким естественным плодородием почв. В меньшей степени листья березы, ивы и хвой сосны были обеднены на пл. V-2 и V-3. А в листьях брусники и черники на этих площадках концентрация Zn была даже больше фона. Высокое содержание Zn в почвах [4] и, следовательно, в растениях на этих площадках поддерживалось благодаря меньшей степени повреждения растений и ежегодному поступлению опада листьев березы, характеризующихся высоким содержанием Zn.

*Марганец (Mn)* также является сопутствующим загрязнителем, его концентрация в атмосферных осадках значительно увеличивалась около источника выбросов [21, 28, 37]. По дан-

ным 2005–2011 гг., общая концентрация Mn в талой снеговой воде варьировала от 2 (пл. I-1 в 2010 г.) до 427 (пл. IV-2 в 2005 г.) мкг/л. При этом она превышала фоновую от 19 (пл. I-1 и V-2) до 44 (пл. III-2) раз. Площадки по концентрации Mn в талой снеговой воде различались незначительно – около двух раз, в то время как образцы, отобранные на одной площадке в разные годы, могли различаться от 2 до 11 раз с медианой 8.4 раза. Медиана доли твердого осадка в талой снеговой воде из всего набора данных ( $N = 138$ ) составила 47%.

Медиана концентрации Mn в дождевой воде на высоте 1.5 м в 2005–2011 гг. варьировала от 6.2 мкг/л на пл. II-1 до 8.4 мкг/л на пл. V-2. Различия между образцами дождевой воды, отобранными на одной площадке в разное время, были значительно больше (от 16 до более 100 раз), чем между площадками (в 2–4 раза) [28]. Доля твердого выпадения в дождевой воде варьировала от 0 (в 27% образцов из 126) до 94% (медиана 34%). Превышение медиан концентраций растворенного Mn в дождевой воде локальной зоны над фоном (2.4 мкг/л) варьировало от 2.5 (пл. II-1) до 3.5 раз (пл. V-2).

*Марганец в почве.* В отличие от атмосферных осадков, концентрация кислоторастворимых форм Mn и в деградированном горизонте O, и в оказавшемся на поверхности иллювиальном горизонте ВНФ подзолов на всех площадках мониторинга не выходила за пределы естественного варьирования этих показателей в аналогичных горизонтах подзолов фоновых условий и не зависела ни от удаленности источника выбросов, ни от уровня их выпадения за зимний период. Причиной отсутствия адекватной реакции верхнего органогенного горизонта почв на повышенное поступление Mn, как и Zn, с атмосферными осадками могут быть конкурентные отношения не только с Fe, Ni и Cu [11, 27] но и, теоретически, с основными катионами, поскольку Zn и Mn активно участвуют в обменных реакциях, но их сродство к обменному поглощению значительно ниже [15]. Причем конкуренция с основными катионами представляется более реальной, поскольку эквивалентная концентрация Ca и Mg и в атмосферных осадках [28], и в почве [6] локальной зоны значительно больше, чем основных загрязнителей.

В фоновых условиях концентрация Mn в гор. O подзолов варьировала от 19 до 1210 мг/кг, медиана – 122 мг/кг ( $N = 177$ ). Близкий к фоновому интервал был обнаружен в локальной зоне в 2001–2011 гг.: от 41 (пл. III-2 в 2007 г.) до 1350 мг/кг на пл. V-3 в 2008 г. Сравнение с фоновыми значениями показало, что в зависимости от площадки, концентрация Mn в гор. O может быть немного снижена (на пл. I-1 и II-1), быть близкой к фону (пл. III-2 и IV-2) или, даже, значительно превосходить фоновые значения (пл. V-2). Значимо, со-

гласно  $U$ -критерию Манна–Уитни при  $p < 0.01$ , более высокие концентрации Mn в гор. O на пл. V-2 и V-3, как и в случае с Zn, обязаны ежегодному поступлению опада листьев березы и черники с высоким содержанием Mn [9, 39]. Что дало основание предположить, что низкие концентрации Mn на более нарушенных площадках могут быть связаны с косвенным воздействием загрязнения через разрушение растительности и прекращение поступления свежего растительного опада [4].

Как и для Zn, отсутствие аккумуляции в наземной части водосбора является характерным для поведения Mn, если только он не потребляется растениями [27]. Поскольку растительность повреждена, и эффективность работы биологического барьера значительно снижена, вынос Mn с поверхностными водами в локальной зоне воздействия комбината “Североникель” превышал его поступление с атмосферными осадками [3].

*Марганец* – очень важный и дефицитный микроэлемент для растений в регионе [14]. Самые высокие концентрации (медианы, мг/кг) в фоновых условиях были свойственны листьям черники (2090), брусники (1690) и березы (1450), самые низкие – хвое сосны (700) и листьям вороники (790) [9]. Исследования 2001–2011 гг. показали, что несмотря на повышенные поступления с атмосферными осадками, концентрация Mn в листьях всех видов растений была значимо (согласно  $U$ -критерию Манна–Уитни при  $p < 0.01$ ) ниже по сравнению с фоном. Наиболее значительный дефицит Mn в условиях локальной зоны испытывала береза и вороника. На площадках III-2 (средний уровень техногенного загрязнения, низкое естественное плодородие) и IV-2 (самый высокий уровень загрязнения и самая высокая степень повреждения экосистемы) концентрация Mn в листьях березы снизилась относительно фона почти в 10 раз. В 4–5 раз относительно фона снизилась концентрация Mn в листьях березы на пл. I-1 (наименее загрязненная, низкое естественное плодородие) и пл. II-1 (вторая по уровню загрязнения и разрушения площадка). В меньшей степени (в 2 раза) снижение содержания Mn в листьях березы было отмечено на пл. V-2, где содержание Mn в гор. O было в 3 раза больше фонового. Сосна чуть лучше обеспечивала себя Mn: на большинстве площадок концентрация Mn в ее хвое снизилась только в 3 раза по сравнению с фоном. За исключением самой загрязненной пл. IV-2 с наиболее угнетенными растениями, где концентрация Mn в хвое сосны снизилась в 7 раз. Концентрации Mn в хвое ели и листьях черники снижались в меньшей степени (не более чем в 2 раза), но эти виды присутствовали только на наименее загрязненных и нарушенных площадках.

Наличие острого дефицита Mn в растениях около медно-никелевых предприятий было отме-

чено ранее многими исследователями [11, 12, 17, 35, 41]. В качестве возможных причин называются недостаток в почве и уменьшение емкости катионного обмена в результате деградации гумуса [35]; снижение потребления из-за антагонизма с Fe и, возможно, с другими элементами [11, 27]. Однако, как показали наши данные, наличие конкурирующих элементов не сказалось на уровне содержания Mn и Zn в гор. О подзолов и растениях в наименее нарушенных экосистемах на пл. V-2 и V-3, где продолжал поступать свежий опад с высоким содержанием этих элементов (листья березы для Zn и листья черники и березы для Mn) [4]. Это дает основание предположить, что именно отсутствие постоянного поступления этих элементов с опадом обуславливает более низкие концентрации Zn и Mn в гор. О почв и, особенно, в растениях в наиболее поврежденных экосистемах.

**Состояние экосистем.** Первые признаки повреждения растений около комбината “Североникель” были отмечены уже в первые годы работы предприятия в середине 1940-х, к концу 1970-х в радиусе 5 км сформировалась зона полного повреждения экосистем [31], максимального размера она достигла к середине 1990-х и была зафиксирована в радиусе 15 км [41]. Вслед за снижением выбросов зоны полного повреждения вокруг медно-никелевых предприятий в регионе начали сокращаться [22]. На расстоянии 5–10 км от комбината “Североникель” многолетние наблюдения выявили снижение содержания тяжелых металлов в листьях растений [13, 17], увеличение видового разнообразия [18]; и улучшение жизненного состояния древесных растений [19] вслед за снижением выбросов.

На начало нашего мониторинга в локальной зоне (3–17 км) воздействия комбината “Североникель” в 2001 г. объемы выбросов уменьшились почти в 6 раз, и состояние экосистем значительно варьировало в зависимости от удаленности источника, ландшафтного положения и плодородия почв (табл. 1). Горные лесные экосистемы на пл. V-2 и V-3 (высокое плодородие почв, средний уровень загрязнения) и все низинные болотные экосистемы на пл. I-3, II-3, III-4, IV-3 и V-4 (избыточное увлажнение при всех уровнях загрязнения) характеризовались умеренным повреждением, в них отсутствовали только наиболее чувствительные к загрязнению мхи и лишайники, растения древесного и кустарничкового яруса в лесных экосистемах и травяного – в болотных были угнетены, но их обилие сохранилось на фоновом уровне. На площадках, расположенных у подножий склонов с близким уровнем грунтовых вод (пл. I-2, II-2 и III-2) было характерно угнетенное состояние и древесного, и кустарничкового яруса с существенным сокращением обилия. Экосистемы, расположенные на вершинах холмов (пл. I-1, II-1, III-1, III-2), характеризовались более значитель-

ным повреждением: кустарнички отсутствовали, редкие выжившие деревья находились в угнетенном состоянии, верхний органогенный горизонт почв деградировал. Экосистема на пл. IV-2 характеризовалась, как техногенная пустошь с единичными выжившими, очень угнетенными растениями, а также интенсивной почвенной эрозией.

При этом состояние экосистем не всегда определялось удаленностью площадки от источника выбросов и уровнем загрязнения верхних слоев почв тяжелыми металлами. Условия увлажнения и плодородия почв также оказывали значительное влияние на состояние экосистем [4, 5]. Распределение состояния экосистем в ландшафте, значительно улучшающееся от вершин (глубокое залегание грунтовых вод) к подножиям склонов (грунтовые вод в пределах профиля) и низинным болотам, не было связано с уровнями загрязнения почв. Благодаря хорошим условиям увлажнения, растения в подчиненных элементах ландшафта были значительно устойчивее к воздействию загрязнения даже при его экстремальном уровне.

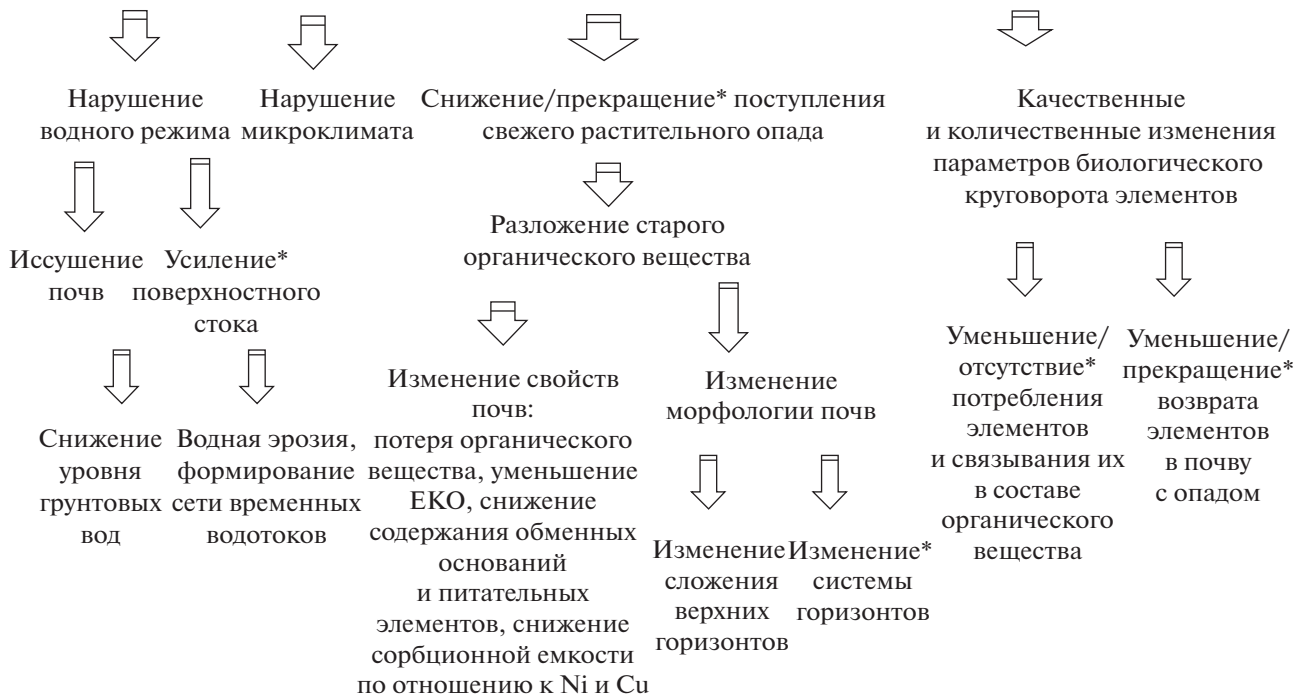
Несмотря на все еще высокий уровень загрязнения, снижение содержания важных питательных элементов в почвах и еще более значительное в растениях (рис. 3, 4), на всех площадках, кроме пл. IV-2, за годы наблюдений (2001–2018 гг.) не погибло ни одно растение. Но состояние выживших сосудистых растений оставалось стабильно угнетенным. У березы прирост побегов на всех площадках был в 1.5 раза ниже фона, а доля отмерших веток составляла около 30%. Прирост побегов второго порядка у сосны в зависимости от площадки был в 2–3 раза меньше, чем в фоновых условиях, продолжительность жизни хвои составляла всего 3–4 года (неопубликованные данные). Вместе с тем, все выжившие древесные растения регулярно плодоносили с образованием жизнеспособных семян. Признаком улучшения состояния экосистем в результате снижения выбросов явилось появление, хотя и очень угнетенных, пионерных мхов (*Dicranum* и *Polytrichum* sp.) и лишайников (*Cladonia* sp., *Stereocaulon paschale*). Небольшие куртины угнетенных мхов появились в 2006 г. даже на самых загрязненных пл. II-1 и IV-2 г.

Медленное улучшение состояния сосудистых растений в локальной зоне обусловлено не только остающимся высоким уровнем загрязнения, но и деградацией почв, особенно, верхнего органогенного горизонта, где обычно располагаются корни растений. Формирование нового органогенного горизонта и восстановление его плодородия будет проходить очень медленно по мере восстановления растительности и накопления на поверхности почв растительного опада.

**Косвенное воздействие выбросов.** Экстремальное химическое загрязнение является не единственным фактором негативного воздействия на



**Экологические последствия косвенного воздействия выбросов  
комбината “Североникель” через повреждение растений**



**Рис. 5.** Схема факторов косвенного воздействия выбросов комбината “Североникель” на окружающую среду через разрушение растительности. Звездочкой помечены изменения, наблюдаемые при очень сильном повреждении экосистемы.

окружающую среду в локальной зоне воздействия комбината “Североникель”. Не менее серьезный экологический ущерб наносит косвенное воздействие выбросов через повреждение растительности (рис. 5), которая выполняет множество важных функций в экосистеме [2]. Действие косвенных факторов начинается уже на стадии исчезновения наиболее чувствительных к загрязнению компонентов – напочвенных мхов и лишайников, которые составляют значительную часть общей биомассы северо-таежных экосистем [14] и выполняют важные экологические функции: поддерживают водный, питательный и температурный режим почв [31]. Их исчезновение сопровождается сдвигом водного режима экосистем в сторону иссушения, а промерзание почвы при ранних заморозках может повредить корни растений [7, 31].

После гибели сосудистых растений и разрушения верхнего органогенного горизонта почв, нарушения водного режима затрагивают не только отдельные экосистемы, но и ландшафт, в целом: усиливается поверхностный сток и снижается уровень грунтовых вод [8]. На более крутых склонах увеличенный поверхностный сток формирует сеть глубоких русел временных водотоков, полностью уничтожающих весь почвенный профиль.

Задokumentированными фактами изменения микроклимата в поврежденных экосистемах яв-

ляются нарушение ветрового режима [32] и промерзание почв осенью до установления снежного покрова на лишенных растительности участках – техногенных пустошах [7].

Из-за повреждения и гибели растений сокращается или даже полностью прекращается поступление растительного опада в почву. При его длительном отсутствии, старое органическое вещество коренной экосистемы, несмотря на экстремально высокие концентрации тяжелых металлов, постепенно минерализуется и содержание органического вещества в почвах уменьшается. На первых этапах техногенной трансформации экосистем это приводит только к деградации верхнего органогенного горизонта [8]. На более поздних этапах – ведет к полному разрушению верхнего органогенного горизонта и изменению системы горизонтов в профиле почвы.

Уменьшение содержания органического вещества в почве сказывается на таких важных ее свойствах, как ЕКО, содержании обменных Ca и Mg [6] и доступных форм питательных элементов. Содержание Ni и, особенно, Cu в гор. О поврежденных экосистем также демонстрирует достоверную положительную корреляцию с содержанием органического вещества [4].

Поступление растительных остатков на поверхность является одним из звеньев биологического

круговорота, возвращающих элементы в почву, где они постепенно высвобождаются в процессе разложения. Опад растений является одним из основных источников элементов питания в северо-таежных экосистемах [14]. Как было показано для Zn и Mn, поступление богатого этими элементами опада (листья березы и черники) в менее поврежденных экосистемах (пл. V-2 и V-3) даже при сильном загрязнении, поддерживало концентрации этих важных микроэлементов в почве и растениях (рис. 4) на высоком уровне. Дефицит других важных питательных элементов – Ca, Mg и K в растениях [9], также может быть обусловлен этим фактором.

Из-за обеднения питательными элементами, иссушения в летний период и промерзания осенью, а также частичного или полного разрушения верхнего органогенного горизонта в поврежденных экосистемах этот горизонт перестает быть местом расположения и областью питания растений. Чтобы выжить многие растения увели корни в более глубокие горизонты почв [5, 31], где лучше условия увлажнения, меньше степень загрязнения тяжелыми металлами, но значительно меньше содержание питательных элементов [6].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Медно-никелевый индустриальный комплекс в центре Кольского полуострова является одним из наиболее крупных и длительно действующих источников выбросов SO<sub>2</sub> и тяжелых металлов на севере Европы. Комплексный мониторинг окружающей среды в ближайших окрестностях этого предприятия в 2001–2011 гг. позволил сравнить реакцию различных природных сред (атмосферных осадков, почв и листьев семи видов дикорастущих растений) на экстремальное загрязнение, охарактеризовать поведение основных загрязняющих элементов в окружающей среде; оценить состояние растительности и выявить основные факторы ее угнетенного состояния; обнаружить наличие целого спектра негативных экологических последствий из-за повреждения растительности, которая выполняет множество важных экологических функций.

Несмотря на имеющиеся официальные данные по значительному сокращению выбросов, уровень загрязнения окружающей среды в локальной зоне остается экстремально высоким: концентрация SO<sub>2</sub> в воздухе превышает фоновые значения в десятки–сотни раз, концентрация Ni и Cu в снеге больше фоновых в тысячи–десятки тысяч раз; концентрация Ni и Cu в верхнем органогенном горизонте почв превышает фоновые в сотни–тысячи раз и приближается к концентрации в перерабатываемых рудах (Ni в руде – 0.24–4.2%, Cu в руде – 0.36–5.8%); превышения кон-

центрации Ni в листьях растений над фоном составляют десятки–сотни раз, Cu – десятки раз.

Комплексные исследования показали, что при анализе поведения загрязняющих веществ нужно учитывать не только их свойства, но и возможность взаимодействия различных компонентов выбросов. Например, основные катионы частично или полностью нейтрализуют образующийся при окислении SO<sub>2</sub> анион сильной минеральной кислоты SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> еще на стадии формирования химического состава атмосферных осадков. В результате кислотность атмосферных осадков в локальной зоне оказалась даже меньше фоновой. Fe, Ni, Cu и Co могут конкурировать с Zn и Mn за сорбционные места в почве и за поступление в растения.

При анализе поведения загрязняющего элемента в окружающей среде необходимо учитывать природную способность почв и растений аккумулировать/потреблять тот или иной элемент. Например, в естественных условиях вынос Zn и Mn за пределы водосбора превышает их поступление с атмосферными осадками, если они не потребляются растениями и не находятся какое-то время в составе неразложившегося опада в почве. Точно также ведут себя эти элементы антропогенного происхождения: из-за повреждения растительности и прекращения потребления Zn и Mn в локальной зоне выносятся за пределы водосбора с поверхностными водами. Наоборот, почвы оказались способными аккумулировать Ni и Cu в больших количествах. Оценка запасов этих элементов в почвах около источника выбросов показала, что они способны удерживать большую часть поступившего за все время работы предприятия Ni и, согласно балансовым расчетам, продолжают его активно аккумулировать, несмотря на деградацию и экстремально высокие накопленные запасы.

Состояние экосистем в основном определялось удаленностью источника выбросов, но естественное плодородие почв и, особенно, условия увлажнения оказывали большое влияние на устойчивость растений к загрязнению. Кроме уже известных факторов повреждения растительности – повышенных концентраций SO<sub>2</sub> в воздухе, экстремальных концентраций токсичных элементов – Ni и Cu, исследования выявили наличие дополнительных косвенных факторов: иссушение почв, нарушение микроклимата, частичная или полная деградация основного места обитания корней растений – верхнего органогенного горизонта почв, из-за чего они были вынуждены увести корни на глубину, изменив область питания на менее загрязненную и с лучшими условиями увлажнения, но бедную питательными элементами.

Ближайшие окрестности медно-никелевого индустриального комплекса представляют тот редкий

случай антропогенного воздействия, когда его интенсивность и длительность сопровождается серьезными повреждениями растительности, вплоть до полного исчезновения, что, в свою очередь, обрачивается целым комплексом дополнительных к экстремальному загрязнению негативных косвенных факторов: нарушение водного режима экосистем и ландшафтов, изменение микроклимата, деградацию почв с изменением их базовых свойств и морфологического сложения, количественные и качественные изменения биологического круговорота элементов.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Всем сотрудникам ОАО “Кольский геологический информационно-лабораторный центр” (г. Апатиты) и лаборатории почвоведения ПАБСИ КНЦ РАН, участвовавшим в полевых работах и химическом анализе образцов, автор выражает глубокую признательность.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Обзор сделан в рамках выполнения госзадания Полярно-альпийского ботанического сада-института КНЦ РАН № 1021032428418-0-1.5.8.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ежегодные доклады о состоянии окружающей среды Мурманской области. <https://gov-murmansk.ru/region/environmentstate/>
2. *Касимов Д.В., Касимов В.Д.* Некоторые подходы к оценке экосистемных функций (услуг) лесных насаждений в практике природопользования. М.: Мир науки, 2015. 91 с.
3. *Кашулина Г.М.* Аэротехногенная трансформация почв Европейского Субарктического региона. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. Ч. 1. 158 с.
4. *Кашулина Г.М.* Мониторинг загрязнения почв тяжелыми металлами в окрестностях медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове // Почвоведение. 2018. № 4. С. 493–505. <https://doi.org/10.7868/S0032180X1804010X>
5. *Кашулина Г.М.* Экстремальное загрязнение почв выбросами медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове // Почвоведение. 2017. № 7. С. 860–873. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17070036>
6. *Кашулина Г.М., Кубрак А.Н., Коробейникова Н.М.* Кислотность почв в окрестностях медно-никелевого комбината “Североникель”, Кольский полуостров // Почвоведение. 2015. № 4. С. 486–500. <https://doi.org/10.7868/S0032180X15040048>
7. *Кашулина Г.М., Литвинова Т.И., Коробейникова Н.М.* Сравнительный анализ температуры горизонта О подзола на двух в различной степени деградированных участках техногенно трансформированной экосистемы (Кольский полуостров) // Почвоведение. 2020. № 9. С. 1132–1143. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20090087>
8. *Кашулина Г.М., Переверзев В.Н., Литвинова Т.И.* Трансформация органического вещества почв в условиях экстремального загрязнения выбросами комбината “Североникель” // Почвоведение. 2010. № 10. С. 1265–1275.
9. *Кашулина Г.М., Салтан Н.В.* Химический состав растений в экстремальных условиях локальной зоны комбината “Североникель”. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2008. 239 с.
10. *Копцик Г.Н., Копцик С.В., Смирнова И.Е., Кудрявцева А.Д., Турбабина К.А.* Реакция лесных экосистем на сокращение атмосферных промышленных выбросов в Кольской Субарктике // Журн. общей биологии. 2016. Т. 77. № 2. С. 145–163.
11. *Копцик Г.Н., Копцик С.В., Смирнова И.Е., Синичкина М.А.* Влияние деградации и ремедиации почв техногенных пустошей на поглощение элементов питания и тяжелых металлов растениями в Кольской субарктике // Почвоведение. 2021. № 8. С. 968–982.
12. *Лукина Н.В., Никонов В.В.* Питательный режим лесов северной тайги: природные и техногенные аспекты. Апатиты: КНЦ РАН, 1998. 316 с.
13. *Лянгузова И.В.* Динамические тренды содержания тяжелых металлов в растениях и почвах при разном режиме аэротехногенной нагрузки // Экология. 2017. № 4. С. 250–260.
14. *Манаков К.Н., Никонов В.В.* Биологический круговорот минеральных элементов и почвообразование в ельниках Крайнего Севера. Л.: Наука, 1981. 196 с.
15. *Линский Д.Л.* Ионобменные процессы в почвах. Пушкино, 1997. 166 с.
16. *Серегин И.В., Кожевникова А.Д.* Физиологическая роль никеля и его токсическое действие на высшие растения // Физиология растений. 2006. Т. 53. № 2. С. 285–308. <https://doi.org/10.1134/S1021443706020178>
17. *Сухарева Т.А., Лукина Н.В.* Минеральный состав ассимилирующих органов хвойных деревьев после снижения уровня атмосферного загрязнения на Кольском полуострове // Экология. 2014. № 2. С. 97–104. <https://doi.org/10.7868/80367059714020085>
18. *Чернышкова Т.В., Кабилов Р.Р., Басова Е.В.* Восстановительные сукцессии северотаежных ельников при снижении аэротехногенной нагрузки // Лесоведение. 2011. № 6. С. 49–66.
19. *Ярмишко В.Т., Игнатьева О.В.* Многолетний импактный мониторинг состояния сосновых лесов в центральной части Кольского полуострова // Известия РАН. Сер. Биологическая. 2019. № 6. С. 658–668. <https://doi.org/10.1134/s0002332919060134>
20. *Anttila P.* The air quality of Lapland in the early 2000s // Acta Lapponica Fenniana. № 24. 2014. P. 9–24.
21. *Caritat P. de, Ayras M., Niskavaara H., Chekushin V.A., Bogatyrev I., Reimann C.* Snow composition in eight catchments in the central Barents Euro-Arctic Region // Atmos. Environ. 1998. V. 32(14–15). P. 2609–2626.
22. *Derome J., Aherne J., Hellstedt P. et al.* Chapter 5. Effects on Terrestrial Ecosystems // AMAP Assessment report 2006: Acidifying pollutants, Arctic Haze and Acidification in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, 2006. P. 41–63.
23. *Derome J., Lindroos A.-J., Niska K.* Effects of SO<sub>2</sub> and heavy metal emissions from the Kola peninsula, NW

- Russia, on soil acidity parameters in NW Russia and Finnish Lapland // *Scandinavian J. Forest Research*. 1998. V. 13. P. 421–428.
24. *Harrison R.B., Johnson D.W., Todd D.E.* Sulfate adsorption and desorption reversibility in a variety of forest soils // *J. Environ. Qual.* 1989. V. 18. P. 419–425.
  25. *Gregurek D., Melcher F., Pavlov V., Reimann C., Stumpfl E.F.* Mineralogy and mineral chemistry of snow filter residues in the vicinity of the nickel-copper processing industry, Kola Peninsula, NW Russia // *Mineralogy and Petrology*. 1999. V. 65. P. 87–111.
  26. *Guderian R.* Air pollution. Phytotoxicity of acidic gases and its significance in air pollution control // *Ecological studies* № 22. Springer-Verlag. N.Y., 1977. 122 p.
  27. *Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B.* Trace Elements from Soil to Human. Springer, Berlin, Heidelberg, N.Y., 2007. 550 p.
  28. *Kashulina G., de Caritat P., Reimann C.* Snow and rain chemistry around the “Severonikel” industrial complex, NW Russia: Current status and retrospective analysis // *Atmos. Environ.* 2014. V. 89. P. 672–682.
  29. *Kashulina G., Reimann C.* Sulphur in the Arctic environment (1) – results of a catchment based multi-medium study // *Environ. Pollut.* 2001. V. 114. P. 3–19.
  30. *Kashulina G., Reimann C., Banks D.* Sulphur in the Arctic environment (3). Environmental impact // *Environ. Pollut.* 2003. V. 124(1). P. 151–171.
  31. *Kashulina G., Reimann C., Finne T.E., Halleraker J.H., Ayras M., Chekushin V.A.* The state of the ecosystems in the Central Barents Region: scale, factors and mechanism of disturbance // *Sci. Total Environ.* 1997. V. 206. P. 203–225.
  32. *Kozlov M.V.* Changes in wind regime around a nickel-copper smelter at Monchegorsk, Northwestern Russia // *International J. Biometeorology*. 2002. V. 46. P. 76–80.
  33. *Niskavaara H., Reimann C., Chekushin V., Kashulina G.* Seasonal variability of total and easily leachable element contents in topsoil (0–5 cm) from eight catchments in the European Arctic (Finland, Norway and Russia) // *Environ. Pollut.* 1997. V. 96(2). P. 261–274.
  34. *Olszok D.M., Tibbits T.W.* Stomatal response and leaf injury of *Pisum sativum* L. with SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> exposure // *Plant Physiol.* 1981. V. 67. P. 539–544.
  35. *Rautio P., Huttunen S.* Total vs. internal elements in Scots pine needles along a sulphur and metal pollution gradient // *Environ. Pollut.* 2003. V. 122. P. 273–289. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00289-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00289-0)
  36. *Reimann C., Ayras M., Chekushin V. et al.* Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region. NGU-GTK-CKE special publication. Geological Survey of Norway, Trondheim, Norway, 1998. 745 p.
  37. *Reimann C., Caritat P. de, Halleraker J.H., Volden T., Ayras M., Niskavaara H., Chekushin V.A., Pavlov V.A.* Rainwater composition in eight arctic catchments of Northern Europe (Finland, Norway and Russia) // *Atmos. Environ.* 1997. V. 31(2). P. 159–170.
  38. *Reimann C., Koller F., Frengstad B., Kashulina G., Niskavaara H., Englmaier P.* Total sulphur in leaves of several plant species from 9 catchments within a 1500000 km<sup>2</sup> area in Northern Europe: local vs. regional variability // *Geochemistry, Exploration, Environment, Analysis*. 2003. V. 3. P. 205–215.
  39. *Reimann C., Koller F., Kashulina G., Niskavaara H., Englmaier P.* Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants // *Environ. Pollut.* 2001. V. 115. P. 239–252.
  40. *Salminen R., Chekushin V., Tenhola M. et al.* Geochemical atlas of eastern Barents region // *J. Geochemical Exploration*. 2004. V. 83 (1–3, Especial issue). 530 p.
  41. *Tikkanen E., Niemela I.* Kola Peninsula pollutants and forest ecosystems in Lapland. Finland’s Ministry of Agriculture and Forestry, The Finnish Forest Research Institute. Gummerus Kirjapaino Oy Jyvaskyla, 1995. 82 p.

## Complex Environmental Monitoring in the Nearest Vicinity of Copper-Nickel Industrial Complex on the Kola Peninsula

G. M. Kashulina\*

*Polar-Alpine Botanical Garden-Institute KSC RAS, Apatity, 184209 Russia*

\*e-mail: [galina.kashulina@gmail.com](mailto:galina.kashulina@gmail.com)

A comparison of the current levels of pollution of the main components of the environment (atmospheric precipitation, soil and the leaves of 7 plant species) was carried out based on the complex monitoring in the immediate vicinity of one of the largest sources of SO<sub>2</sub> and heavy metals emissions in northern Europe. Despite the recent significant reduction in emissions, the level of environmental pollution near emission source in 2001–2011 remains extremely high. Concentrations of SO<sub>2</sub> in the air was tens to hundreds of times above background, concentrations of Ni and Cu in the snow – thousands to tens of thousands of times, concentrations of Ni and Cu in the upper organic horizon of Podzols – hundreds to thousands of times, concentrations of Ni and Cu leaves of plants – tens to hundreds of times. With increased concentration in the snow, the concentrations of Zn and Mn in soil remain close to the background, and plants are acutely deficient in these important trace elements. The immediate vicinity of the copper-nickel industrial complex represents that rare case of anthropogenic impact, when its intensity and duration are accompanied by serious damage to vegetation, up to complete. Which, in turn, result in a whole complex of negative environmental factors of an indirect nature in additional to extreme pollution: serious changes in the water regime of ecosystems and landscapes, tightening of the microclimate, soil degradation with a change in their basic properties and morphology, quantitative and qualitative changes in the biological elements cycling.

*Keywords:* soil, atmospheric precipitations, plants, SO<sub>2</sub>, heavy metals

ИСТОЧНИКИ, ПУТИ  
И МАСШТАБЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

УДК 504.054631.41631.416.9

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И МЕТАЛЛОИДАМИ  
И ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВ г. СЕВЕРОБАЙКАЛЬСКА<sup>1</sup>

© 2022 г. Н. Е. Кошелева<sup>а</sup>, \*, Е. М. Никифорова<sup>а</sup>, И. В. Тимофеев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: [natalk@mail.ru](mailto:natalk@mail.ru)

Поступила в редакцию 15.11.2021 г.

После доработки 14.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

На основе данных геохимической съемки территории г. Северобайкальска (Республика Бурятия) летом 2018 г. определены содержание и пространственное распределение 15-ти тяжелых металлов и металлоидов (ТММ) в верхнем почвенном слое (0–10 см). Приоритетными загрязняющими ТММ верхнего слоя почв г. Северобайкальска являются Sb, Pb и W. Наиболее загрязненными являются почвы транспортной, промышленной и селитебной усадебной зон. В первых двух интенсивно накапливаются Sb, Pb, Cu, в усадебной застройке – Sb, W, Pb, Cd, Zn. ТММ образуют три ассоциации: V–Cr–Co–Ni ← Mn; Zn–Cd–Pb; Sn–Sb–Mo, поступающие из общих источников и обладающих близким распределением в почвенном покрове города. Аккумуляция ТММ в верхнем слое городских почв определяется содержанием оксидов Fe, C<sub>орг</sub>, pH, а также функциональным назначением территории, определяющим источники и уровень техногенного воздействия на почвы. Техногенное воздействие привело к изменению свойств городских почв, которое усилило их способность к закреплению ТММ. Экологическая опасность загрязнения почв ТММ в целом для города отсутствует, но в селитебной усадебной и промышленной зонах треть их площади занимает почвы со слабым и умеренно опасными уровнями загрязнения. Образование нескольких контрастных полиэлементных аномалий в почвах на берегу р. Тьи и вблизи озера Байкал представляет угрозу для их вод из-за возможности поступления токсичных металлов с поверхностным и внутрипочвенным стоком.

*Ключевые слова:* приоритетные поллютанты, функциональные зоны, факторы аккумуляции, почвенные свойства, полиэлементные аномалии

DOI: 10.31857/S0032180X22050045

ВВЕДЕНИЕ

При антропогенном воздействии на городские ландшафты формируется особая среда, в которой в настоящее время проживает более половины населения Земли. Однако она не всегда является комфортной и благоприятной для его жизни [22]. Интенсивное техногенное воздействие, токсичные выбросы, отходы и стоки промышленных производств, автотранспорта, коммунально-бытовые отходы приводят к загрязнению всех компонентов городской среды. В наибольшей степени в городах трансформируются почвы, служащие индикатором экологического состояния ландшафтов и отражающие многолетний уровень загрязнения [11]. В России эколого-геохимический мониторинг городских почв как основного депонирующего компонента в экосистемах проводится преимущественно в крупных городах и мегаполи-

сах. Почвы малых и средних промышленных городов исследуются в меньшей степени, поэтому оценка их загрязнения является важной и актуальной задачей.

Приоритетными загрязнителями городской среды повсеместно являются тяжелые металлы и металлоиды (ТММ) [11]. В их группу входят 58 химических элементов с порядковым номером от 23 до 92 таблицы Д.И. Менделеева, начиная с V и заканчивая U, кроме инертных газов и галогенов [6]. Некоторые ТММ обладают высокой токсичностью и канцерогенной активностью, поэтому считаются суперзагрязнителями городской среды. Несмотря на низкий природный кларк многих ТММ в компонентах ландшафтов, их техногенные аномалии в верхних горизонтах почв могут создавать экологические риски для здоровья человека. Например, миграция по пищевым цепям и накопление малоизученной в экологическом плане Sb приводит к поражению нервной и сердечно-сосудистой систем, а вдыхание пыли, содержащей Sb, – к пневмонии, фиброзу и раку легких [38]. Отравле-

<sup>1</sup> Дополнительные материалы к этой статье доступны по doi 10.31857/S0032180X22050045 для авторизованных пользователей.

ние человека Си через пищу и воду ведет к тяжелым заболеваниям желудочно-кишечного тракта, печени и нервной системы, а вдыхание загрязненного Си воздуха вызывает системные поражения органов дыхания [28].

Важность изучения ТММ в городских почвах подтверждается высокими объемами их добычи в мире, которая сопровождается большим количеством выбросов, отходов и стоков различных производств. Увеличение техногенной нагрузки на окружающую среду отражает показатель технофильности, равный отношению ежегодной добычи или производства металлов к кларку того или иного элемента в литосфере [19], который за вторую половину XX в. для большинства ТММ увеличился в 2–5 раз. Рост содержания ТММ в окружающей среде в процессе техно- и урбогенеза вызвал “металлизацию” поверхности Земли [13].

Цель работы – оценить уровни содержания и опасность загрязнения ТММ почв г. Северобайкальска на основе данных геохимической съемки летом 2018 г. Этот город расположен на берегу оз. Байкал – уникального объекта, внесенного в список Всемирного наследия ЮНЕСКО. Ранее установлены главные элементы-загрязнители в снежном покрове [3], эколого-геохимическое состояние почв города детально не оценивалось. Решались следующие задачи:

- определить содержание и пространственное распределение ТММ в верхнем слое почв различных функциональных зон города;

- проанализировать основные свойства фоновых и городских почв, влияющих на накопление ТММ;

- выявить техногенные источники ТММ и факторы, способствующие формированию в почвах аномалий ТММ;

- дать оценку экологической опасности загрязнения городских почв ТММ.

## ИЗУЧАЕМАЯ ТЕРРИТОРИЯ

Город Северобайкальск расположен в Республике Бурятия, на северо-западном берегу оз. Байкал, что определяет не только актуальность, но и значимость работы. Город основан в 1974 г. как базовый лагерь строителей Бурятского участка Байкало-Амурской магистрали, сейчас является крупным транспортным узлом и промышленным центром.

**Природные условия.** Территория города находится на Северо-Байкальском нагорье. В его геологическом строении доминируют метаморфические и интрузивные коренные породы протерозоя и рыхлые четвертичные отложения, представленные пылеватыми песками и супесями [5]. На состояние приземного воздуха в городе большое влияние оказывает азиатский антициклон, при котором зимой

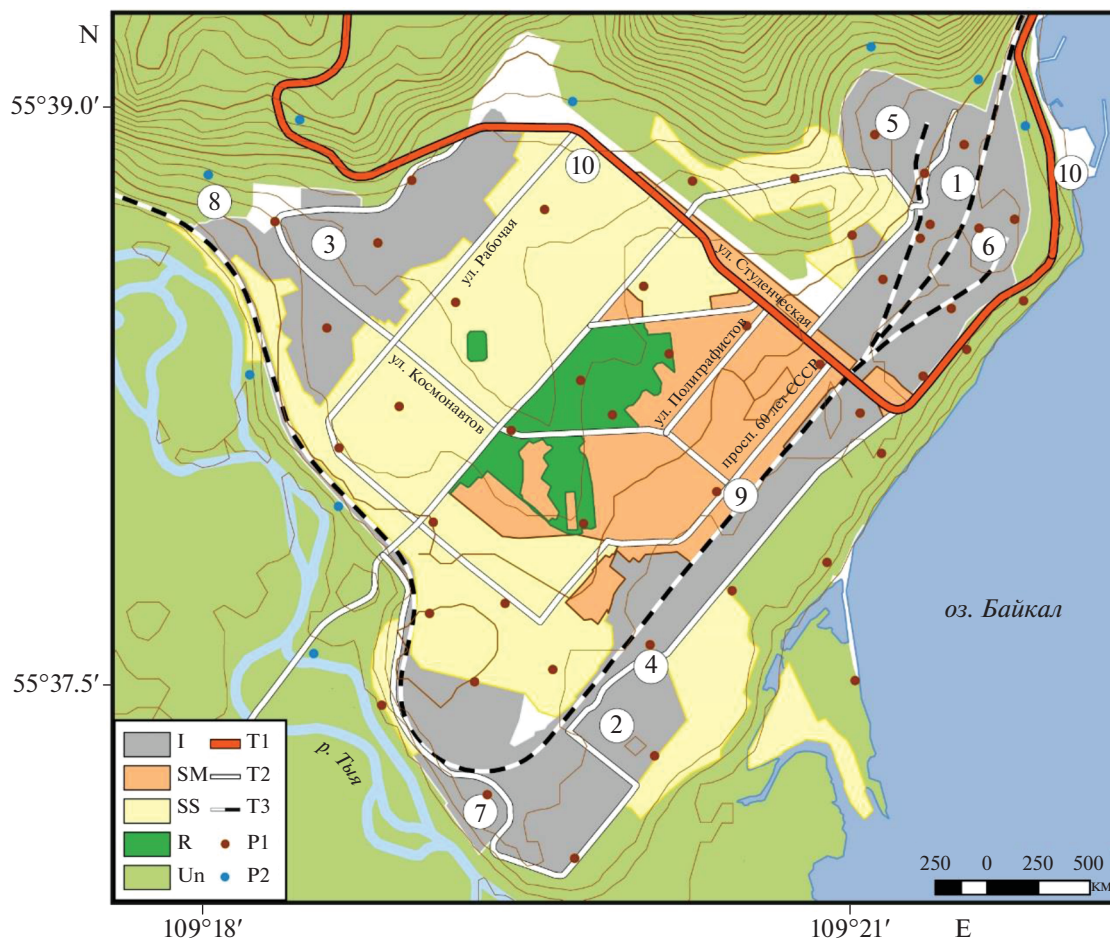
в понижениях рельефа происходит застой холодных масс, что приводит к температурным инверсиям, препятствующим выносу вредных примесей из атмосферы и их накоплению в почвах.

Природные (зональные) почвы относятся к Прибайкальской предгорной провинции грубогумусовых почв высоко- и среднегорного Байкальского округа [27]. Структура почвенного покрова горно-таежной зоны Северного Прибайкалья неоднородна и во многом связана с проявлением вертикальной поясности и экспозицией склонов. Основной фон почвенного покрова региона составляют подбуры (Entic Podzols), подзолы (Albic Podzols), дерново-подзолы (Albic Podzols), дерново-подбуры (Entic Podzols) и буроземы грубогумусовые (Folic Cambisols) [1, 25]. Почвы характеризуются слабой дифференциацией и малой мощностью профиля, которая в подзолах составляет около 40 см. Почвы имеют облегченный гранулометрический состав и высокую степень щебнистости, их водный режим относится к промывному типу, таежно-длительно-сезонномерзлотному подтипу, а температурный – к длительно-сезоннопромерзающему типу [26].

На городской территории многие природные типы почв в той или иной степени техногенно-трансформированы и химически преобразованы, в некоторых утрачены генетические признаки исходных зональных типов, снижена обеспеченность элементами минерального питания растений, заторможена минерализация отмерших остатков, изменено гумусное состояние, повышено содержание токсичных элементов [18]. Верхний слой получен перемешиванием, насыпанием, погребением или загрязнением урбаногенного материала. Такие почвы относятся к группе собственно городских почв – урбаноземов с одним или несколькими горизонтами “урбик” UR, состоящими из своеобразного пылеватого-гумусового субстрата разной мощности и качества с примесью строительного бытового мусора [8].

**Функциональная структура территории.** Функциональная структура города играет ведущую роль в формировании техногенных аномалий ТММ в почвах, поэтому проведено функциональное зонирование территории г. Северобайкальска и выделены пять зон: промышленная, транспортная, рекреационная, селитебная с усадебной застройкой и многоэтажная жилая зона (рис. 1). Карта функциональных зон составлена на основе “Схемы существующего использования территории городского округа” и дешифрирования космических снимков Google Earth.

Промышленная зона включает ряд предприятий, расположенных в разных частях города. Действующие предприятия: нефтебаза, Центральная и две районные ТЭЦ, очистные сооружения, производство строительных материалов (ОАО Трест



**Рис. 1.** Карта фактического материала. Функциональные зоны: I – промышленная, SM – селитебная с городской застройкой, SS – селитебная с одноэтажной застройкой, R – рекреационная, Un – незастроенные и малоиспользуемые территории. T1 – крупные автодороги, T2 – мелкие автодороги, T3 – железные дороги. Точки отбора проб из верхнего слоя почв: P1 – городских, P2 – фоновых. Цифрами на карте обозначены основные источники техногенного воздействия: 1 – центральная котельная, 2 – котельная № 11, 3 – котельная № 12, 4 – хлебозавод, 5 – нефтебаза, 6 – локомотивное депо, 7 – очистные сооружения, 8 – городская свалка, 9 – железнодорожная станция, 10 – воинская часть.

“Запбамстроймеханизация”) на северо-западе, сервисы для автомобилистов на северо-востоке (СТО “Мотор” и др.), хлебозавод и другие производства легкой и пищевой промышленности. К транспортной зоне относятся крупные автомагистрали (Усть-Кут–Уоян, автодублер БАМа, проспекты Ленинградский и 60 лет СССР), средние автомагистрали (ул. Рабочая, Космонавтов, Полиграфистов, Студенческая) и более мелкие внутриквартальные дороги. Селитебная зона объединяет жилые кварталы с разной плотностью застройки, здания обществено-делового назначения, культурного, образовательного и медицинского характера, торговые центры. Большая их доля сосредоточена в центральной части города. Рекреационная зона представлена парками в центре города, в нее входит также прибрежная часть озера Байкал, яхт-клуб, пляжи и набережная. Основную часть территории города (36%) занимает селитебная зо-

на, в том числе 26% – усадебная, 10% – многоэтажная, 25% – рекреационная зона, транспортная и промышленная зоны составляют 17 и 22% соответственно.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

На территории Северобайкальска и окрестностей проведено опробование верхнего (0–10 см) слоя почв по регулярной сетке с шагом 500–600 м, согласно европейской методике [30]. Он представляет собой верхнюю часть (UR1) горизонта “урбик” – гетерогенного гумусово-аккумулятивного горизонта буровато-серого или коричневатого цвета, непрочного комковатого, часто бесструктурного с большим количеством антропогенных включений. В качестве природного фона опробована верхняя часть (0–10 см) гумусово-аккумулятивного горизонта природных почв в

ненарушенных ландшафтах Северного Прибайкалья. В ходе съемки собрано 47 смешанных (в 3–4 повторностях) проб почв в различных функциональных зонах города, две смешанные пробы золы и каменного угля с территории Центральной ТЭЦ и 10 проб фоновых почв.

Валовое содержание ТММ в почвах, буром угле и золе ТЭЦ анализировалось масс-спектральными (ICP-MS) и атомно-эмиссионным (ICP-AES) методами с индуктивно-связанной плазмой во ВНИИ минерального сырья им. Н.М. Федоровского на приборах Elan-6100 и Optima-4300 (Perkin Elmer, США). Для детального анализа выбрано 15 элементов, относящихся к I (Zn, As, Pb, Cd), II (Cr, Co, Cu, Mo, Ni, Sb) и III (V, W, Mn) классам опасности, а также Sn и Bi.

Основные свойства почв определялись общепринятыми в РФ методами [16]: актуальная кислотность ( $\text{pH}_{\text{вод}}$ ) – в водной суспензии на стационарном приборе “Эксперт-pH”, содержание  $\text{C}_{\text{орг}}$  – методом Тюрина с титриметрическим окончанием, гранулометрический состав – на лазерном микроанализаторе размеров частиц Analyzette 22 comfort (Германия), растворимые вещества-электролиты – по удельной электропроводности ( $\text{EC}_{1:5}$ ) водной вытяжки на кондуктометре SevenEasy S30 (Mettler Toledo) в Эколого-геохимическом центре географического факультета МГУ.

Аналитические данные группировались по функциональным зонам и обрабатывались статистическими методами в программных пакетах MS Excel и Statistica 10. В верхнем слое городских почв рассчитывались коэффициенты накопления  $K_c = C_g/C_f$  и рассеяния  $K_p = C_f/C_g$  относительно фоновых аналогов, где  $C_g$ ,  $C_f$  – концентрации ТММ в городских и фоновых почвах соответственно. Суммарное загрязнение почв ТММ оценивалось по показателю  $Z_c = \sum K_c - (n - 1)$ , при расчете которого учитывались  $n$  элементов с  $K_c > 1$ . Показатель  $Z_c$  имеет 5 градаций:  $< 16$  – низкое, неопасное загрязнение,  $16-32$  – среднее, умеренно опасное,  $32-64$  – высокое, опасное,  $64-128$  – очень высокое, очень опасное,  $> 128$  – максимальное, чрезвычайно опасное [7, 12]. Региональные особенности фоновых почв определялись путем расчета кларков концентрации  $KK = C_f/K$  (при  $K < C_f$ ) или рассеяния  $KP = K/C_f$  (если  $K > C_f$ ) относительно среднемировых уровней элементов в почвах  $K$  [33]. Концентрации ТММ в бурых углях  $\text{Cu}$  и золе  $\text{C}_3$  Центральной ТЭЦ сравнивались со средними значениями ТММ в бурых углях  $K_u$  и золе мира  $K_z$  [28] с расчетом коэффициентов концентрации  $KK_u = C_u/K_u$  и  $KK_z = C_z/K_z$ .

Экологическая опасность отдельных ТММ в почвах оценивалась путем расчета коэффициента  $K_o = C_g(i)/\text{ПДК}_i$ , где  $\text{ПДК}_i$  – ПДК (ОДК)  $i$ -го элемента, мг/кг. Содержания V, Sb сравнивались с ПДК в почвах, Cu, As, Cd, Ni, Pb, Zn – с ОДК [24].

Картографирование степени загрязнения почв по суммарному показателю  $Z_c$  выполнено в пакете ArcGIS 10 с помощью градуированных символов.

Для выделения парагенетических ассоциаций ТММ со сходными тенденциями к накоплению и выносу из почв в различных ландшафтно-геохимических условиях использовался алгоритм иерархической кластеризации Complete linkage в пакете Statistica 10 [23]. Теснота связей между элементами и их статистическая значимость оценивались с помощью корреляционного анализа. Ведущие факторы, влияющие на аккумуляцию ТММ в городских почвах, определялись по дендрограммам, построенным в пакете Splus методом регрессионных деревьев [15]. Моноэлементные геохимические карты составлялись в пакете ArcGIS 10.6.1 методом сплайн-интерполяции, карты функционального зонирования и фактического материала – в пакетах Global Mapper 8 и Google Earth Pro.

## ИСТОЧНИКИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОИДОВ

Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу Северобайкальска от стационарных источников в 2017 г. составили 2.6 тыс. т [9]. Основными поставщиками тепловой энергии в городе являются Центральная ТЭЦ и районные котельные, использующие в качестве топлива бурые угли Канско-Ачинского бассейна. Эти угли отличаются малой зольностью – 2–10%, низким содержанием серы – 0.2–1.2% и пониженными концентрациями большинства ТММ [10].

Анализ химического состава Канско-Ачинских бурых углей и золы с территории Центральной ТЭЦ г. Северобайкальска (табл. 1) выявил наибольшее накопление в углях Sr ( $KK_u = 3.07$ ), Ba (2.36), Mn (1.08), а в золе – Mn ( $KK_z = 2.4$ ) и Ni (1.04) относительно среднемировых данных [28], остальные ТММ характеризуются низкими содержаниями. Таким образом, углефилльность выражена только у Sr, Ba, Mn.

Сравнение фактического содержания ТММ в золе и рассчитанного по содержанию ТММ в углях и их средней зольности показало, что все рассматриваемые ТММ способны конденсироваться на выбрасываемых аэрозолях, улетучиваться с дымовыми газами ТЭЦ и осаждаться на поверхности городских почв. Наибольшей летучестью обладают Pb, Bi, Sn, Cd, Sr, Ba, Zn, Sb, W, имеющие в 16–5.5 раза более низкую концентрацию в золе по сравнению с рассчитанной.

Объектами транспортной инфраструктуры, оказывающими большое влияние на загрязнение атмосферы и почв г. Северобайкальска, являются локомотивное депо, вагонное хозяйство, площадки разгрузки угля и др., а также улично-дорожная сеть. Выбросы предприятий железнодоро-



**Таблица 1.** Среднее содержание тяжелых металлов и металлоидов в угле и золе Центральной ТЭЦ г. Северобайкальска в сравнении с их мировыми кларками [28]

Элемент	Уголь	Кларк угля	ККу	Зола	Кларк золы	ККз	Зола рас- считанная, мг/кг	Кл*
	мг/кг			мг/кг				
Sr	337.6	110	3.07	682.0	740	0.92	5627	8.25
Ba	353.5	150	2.36	748.6	920	0.81	5892	7.87
Mn	108.4	100	1.08	1316	550	2.4	1807	1.37
Ni	12.1	13	0.93	79.1	76	1.04	201.7	2.55
Zn	18.7	23	0.81	47.8	140	0.34	311.7	6.52
Co	2.88	5.1	0.56	21.8	32	0.68	48.0	2.20
Sn	0.51	1.1	0.46	0.73	6.4	0.11	8.5	11.64
Pb	3.31	7.8	0.42	3.42	47	0.07	55.2	16.13
Cr	5.72	16	0.36	26.8	100	0.27	95.3	3.56
V	8.71	25	0.35	48.8	155	0.31	145.2	2.97
Cu	4.78	16	0.30	17.7	92	0.19	79.7	4.50
Cd	0.05	0.22	0.23	0.1	1.2	0.08	0.8	8.33
W	0.2	1.1	0.18	0.61	6.9	0.09	3.3	5.46
Sb	0.1	0.92	0.11	0.27	6.3	0.04	1.7	6.17
Mo	0.22	2.2	0.10	1.57	14	0.11	3.7	2.34
Bi	0.075	0.97	0.08	0.09	5.9	0.02	1.3	13.9
As	0.28	8.3	0.03	2.44	47	0.05	4.7	1.91

\* Кл – коэффициент летучести, равный отношению рассчитанной и фактической концентраций элемента.

рожного транспорта содержат пыль, сажу, оксид углерода, диоксиды серы и азота, фтористые соединения, углеводороды, сероводород, ГММ и др. [35]. Высокие уровни Cd, Cu, Zn, Pb, As отмечены в почвах вблизи железнодорожных путей на Белорусском и трех вокзалах г. Москвы [17]. При мойке железнодорожных составов в локомотивных депо образуются значительные объемы стоков, содержащие Ni, Cr, Cu, Cd, Cl, Pb, Sb, Zn [21].

Воздействие автотранспорта обусловлено выхлопными газами, содержащими Pb, Cu, Sr; утечками моторного масла – Zn, Pb, Cu, Sb, Mo; а также истиранием шин – Cd, Zn, Pb, Co, Ni, Cr, Cu, Sb, тормозных колодок – Cu, Sb, Zn, Pb и дорожного полотна – Ag, Zn, As, W, Cr, V, Co [14]. Высокие уровни W и Zn обусловлены ускоренным истиранием шин и износом тормозных колодок при неравномерном режиме движения [29]. Исследования на востоке Москвы показали, что все компоненты городской среды накапливают Sb, W, Sn, а тонкие фракции дополнительно обогащены Cd, Zn, Cu, Pb, Mo, Bi, особенно сильно на крупных дорогах [34]. Sb и Pb зачастую используются для индикации истирания тормозных колодок и дисков [31, 32, 37], а Zn, W, Co и Cd – износа шин и дорожного полотна [29, 36].

Промышленные объекты – “Нижнеангарскстрой”, передвижная механизированная колон-

на, “ЛенБАМстрой”, асфальтобетонный завод – могут поставлять в городскую среду широкий спектр ГММ [3, 4]. Производство строительных материалов связано с переработкой природных пород (известняка, глины, песка, гранита и др.) и искусственных веществ. С выбросами этих производств в городскую атмосферу, как правило, поступают Ag, Pb, W, Sb, Zn [7], а также Al, As, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Tl, V [30].

Очистные сооружения образуют отходы и сточные воды, обогащенные широким спектром токсичных элементов; обычно со стоками в почву попадают Al, As, Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Zn [30]. Источниками загрязнения почв города также являются свалки бытовых и промышленных отходов, только за 2017 г. было сформировано 9.6 тыс. т отходов [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Основные свойства фоновых и городских почв.** Верхний слой фоновых почв Северного Прибайкалья супесчаный (19% физической глины – частиц диаметром менее 0.01 мм), с нейтральной реакцией среды (средний pH 6.9), низкой минерализацией водной вытяжки ( $EC_{1:5}$  102 мкСм/см) и невысоким содержанием органического углерода ( $C_{орг}$  2.8%). Воздействие источников загрязнения на город-

**Таблица 2.** Основные свойства верхнего (0–10 см) слоя фоновых почв Северного Прибайкалья и городских почв по функциональным зонам г. Северобайкальска

Функциональная зона (число проб)	Содержание физической глины, %	pH <sub>вод</sub>	ЕС <sub>1:5</sub> , мкСм/см	C <sub>орг</sub> , %
Фоновая (10)	19.1* (14.2–26.0)	6.9 (5.86–7.52)	102 (37.9–159)	2.8 (1.41–6.42)
Селитебная (усадебная) (9)	19.2 (15.1–24.2)	7.3 (6.94–8.14)	146 (54.3–328)	2.7 (1.18–6.45)
Селитебная (многоэтажная) (5)	19.4 (16.2–24.7)	7.7 (7.24–8.18)	131 (99.9–180)	1.7 (0.97–2.58)
Рекреационная (12)	18.8 (5.8–25.2)	6.8 (4.97–7.75)	121 (47.8–202)	3.0 (1.65–4.70)
Транспортная (9)	21.6 (9.6–29.1)	7.6 (6.77–8.22)	124 (72.5–158)	2.4 (0.71–4.4)
Промышленная (12)	23.4 (16.2–32.2)	7.7 (6.75–8.05)	128 (70.7–190)	4.1 (1.20–15.59)
Среднее по городу (47)	20.6 (5.8–32.2)	7.4 (4.97–8.22)	129 (47.8–328)	3.0 (0.71–15.59)

\* Средние, в скобках – минимальные и максимальные значения.

ские почвы привело к трансформации их физико-химических свойств, определяющих сорбционную способность по отношению к ТММ (табл. 2, рис. S1).

Гранулометрический состав городских почв не отличается от фоновых, за исключением промышленной и транспортной зон, где содержание физической глины увеличивается за счет поступления тонких частиц техногенного происхождения. В этих зонах преобладают почвы легкосуглинистого состава при супесчаных почвах на остальной территории.

Практически во всех функциональных зонах Северобайкальска, кроме рекреационной, происходит техногенное подщелачивание почв – среднее значение pH по сравнению с фоном (6.9) увеличилось до 7.4 при максимальном 8.2 в почвах транспортной зоны. Наиболее кислые почвы (pH 5.0) приурочены к заболоченным участкам рекреационной зоны на юго-востоке города, а наиболее щелочные (pH 8.2–8.1) встречаются локальными ареалами на северо-западе и северо-востоке города в селитебной многоэтажной, промышленной и транспортной зонах. Увеличение pH объясняется поступлением в городские почвы карбонатной пыли от промышленных производств, в особенности, строительных материалов, а также использованием противогололедных реагентов в зимний период. Среднее значение pH в почвах уменьшается в ряду функциональных зон: селитебная многоэтажная (7.69) > промышленная (7.65) > транспортная (7.56) > селитебная усадебная (7.33) > рекреационная (6.79). В первых трех зонах проявляется значимое подщелачиваю-

щее воздействие карбонатной строительной пыли, в усадебной зоне отличия pH от фоновых значений незначимы, в рекреационной зоне средняя величина pH практически совпадает с фоновой.

В городских почвах выявлена повышенная минерализация водной вытяжки по сравнению с фоновым уровнем, что указывает на развитие антропогенного засоления верхнего слоя. Величины ЕС<sub>1:5</sub> колеблются от минимального 47.8 мкСм/см в почвах рекреационной зоны до 328 мкСм/см в селитебной многоэтажной зоне, составляя в среднем 129.3 мкСм/см. Высокая минерализация водной вытяжки связана с использованием противогололедных реагентов в зимний период, солевыми отходами промышленных объектов и коммунально-бытовыми стоками. В городских почвах наблюдается также увеличение содержания C<sub>орг</sub> по сравнению с фоновыми почвами (табл. 2). При незначительном отличии среднего содержания C<sub>орг</sub> в городских почвах (3%) от фонового (2.8%) в промышленной зоне величина C<sub>орг</sub> составляет 4.1%. Повышенные до 15.6% значения C<sub>орг</sub> в почвах зафиксированы на северо-востоке города и обусловлены выбросами частиц золы от тепловой электростанции, котельных и узла железнодорожного транспорта (рис. S1). Другой максимум C<sub>орг</sub> приурочен к рекреационной зоне – парку в центре города.

**Содержание ТММ в фоновых и городских почвах.** Верхний слой фоновых почв Северного Прибайкалья относительно среднемировых уровней элементов в почвах [33] содержит низкие концентрации большинства ТММ. Природные почвы обогащены только Mn (KK = 2.4) и Zn (KK = 1.6),

**Таблица 3.** Среднее содержание тяжелых металлов и металлоидов (мг/кг) в верхнем (0–10 см) слое фоновых почв Северного Прибайкалья в сравнении со среднемировым содержанием [33] и почв г. Северобайкальска в сравнении с фоновыми почвами

Элемент	Фоновые почвы (число проб $n = 10$ )				Городские почвы ( $n = 47$ )		
	среднее содержание	мировой кларк [33]	<i>КК</i>	<i>Кр</i>	среднее содержание	<i>Кс</i>	<i>Кр</i>
Sb	0.27	0.67	–	2.5	0.74	2.7	–
Pb	20.7	27.0	–	1.3	33.9	1.6	–
W	1.12	1.70	–	1.5	1.66	1.5	–
Cu	22.0	38.9	–	1.8	27.9	1.3	–
Cd	0.23	0.41	–	1.8	0.28	1.2	–
Zn	115.0	70.0	1.6	–	125	1.1	–
Sn	3.25	2.50	1.3	–	3.55	1.1	–
Co	16.4	11.3	1.4	–	16.0	–	1.0
Ni	37.9	29.0	1.3	–	37.4	–	1.0
Bi	0.25	0.42	–	1.7	0.22	–	1.1
Cr	78.6	59.5	1.3	–	69.1	–	1.1
V	90.4	129	–	1.4	85.7	–	1.1
Mo	0.78	1.10	–	1.4	0.74	–	1.1
Mn	1166	488	2.4	–	897	–	1.3
As	6.83	3.79	–	1.8	2.13	–	1.8

Примечание. Прочерк – показатель не рассчитывался.

что объясняется их биогенной аккумуляцией в гумусовом горизонте. Остальные ТММ рассеиваются – Sb, Cu, Cd, As, Bi, W (*КР* 2.5–1.5), Mo, V (*КР* 1.4) или имеют содержания, близкие к фоновым Pb, Co, Cr, Sn (табл. 3).

В верхнем слое городских почв относительно местного фона накапливаются три элемента – Sb, Pb, W со средними *Кс* 2.6–1.5. Состав элементов-загрязнителей и уровни их содержания довольно существенно различаются по функциональным зонам (табл. S1), что наглядно отражают геохимические спектры (рис. 2). Эти различия обусловлены различным вкладом источников загрязнения – выбросов автотранспорта, ТЭЦ, котельных и предприятий по обслуживанию железной дороги, отходов других промышленных предприятий и бытовых отходов. Наиболее загрязненными ТММ являются почвы транспортной, промышленной и селитебной усадебной зон. В первых двух наиболее интенсивным накоплением отличаются элементы с высокой технофильностью – Sb, Pb, Cu (*Кс* 4.2–1.4) [13]. Почвы селитебной усадебной зоны накапливают Sb, W, Pb, Cd, Zn (*Кс* 2.7–1.4), а селитебной многоэтажной застройки – Cd, Sb, Pb (*Кс* 1.5–1.4). Поступление W, Cd, Zn в почвы жилой зоны связано с коммунально-бытовыми отходами, выбросами и стоками. Наименее загрязнены ТММ почвы рекреационной зоны, они незначительно обогащены Sb (*Кс* 1.9), Pb (1.4) и Cu (1.3).

Среди ТММ лидирует Sb в почвах транспортной (*Кс* 4.2), промышленной (3.2) и селитебной усадебной (2.6) зон. Два других пика накопления элементов в почвах имеют Pb и W, первый образует максимум в промышленной и селитебной усадебной зонах (*Кс* 2.1–2.0), второй – в селитебной усадебной (2.3). Наиболее интенсивно рассеиваются Bi в почвах транспортной и рекреационной зон (*Кр* 1.4) и Mn – в промышленной и селитебной усадебной зонах (*Кр* 1.4).

Таким образом, приоритетными загрязнителями почв г. Северобайкальска являются Sb, Pb и W, а геохимическая специализация верхнего горизонта почв характеризуется спектром (нижние индексы – *Кс*):  $Sb_{2.6}Pb_{1.7}W_{1.5}Cu_{1.3}Cd_{1.2}As_{1.2}Sn_{1.1}Zn_{1.1}Co_{1.0}Ni_{1.0}V_{1.0}Mo_{0.9}Cr_{0.9}Bi_{0.9}Mn_{0.8}$ . Выявленный состав ТММ в верхнем слое городских почв частично совпадает с данными Государственных докладов “О состоянии и охране окружающей среды в Республике Бурятия” в 1991–2003 гг., согласно которым главными загрязнителями почв Северобайкальского промузла являются Cd, Pb, Zn, Hg, F, Mo, Mn. Отсутствие Mo и Mn в нашем списке приоритетных поллютантов можно объяснить более низкой современной техногенной геохимической нагрузкой на территорию, а также высокой подвижностью этих элементов при  $pH < 8$ , способствующей выносу этих элементов из верхних горизонтов [20].

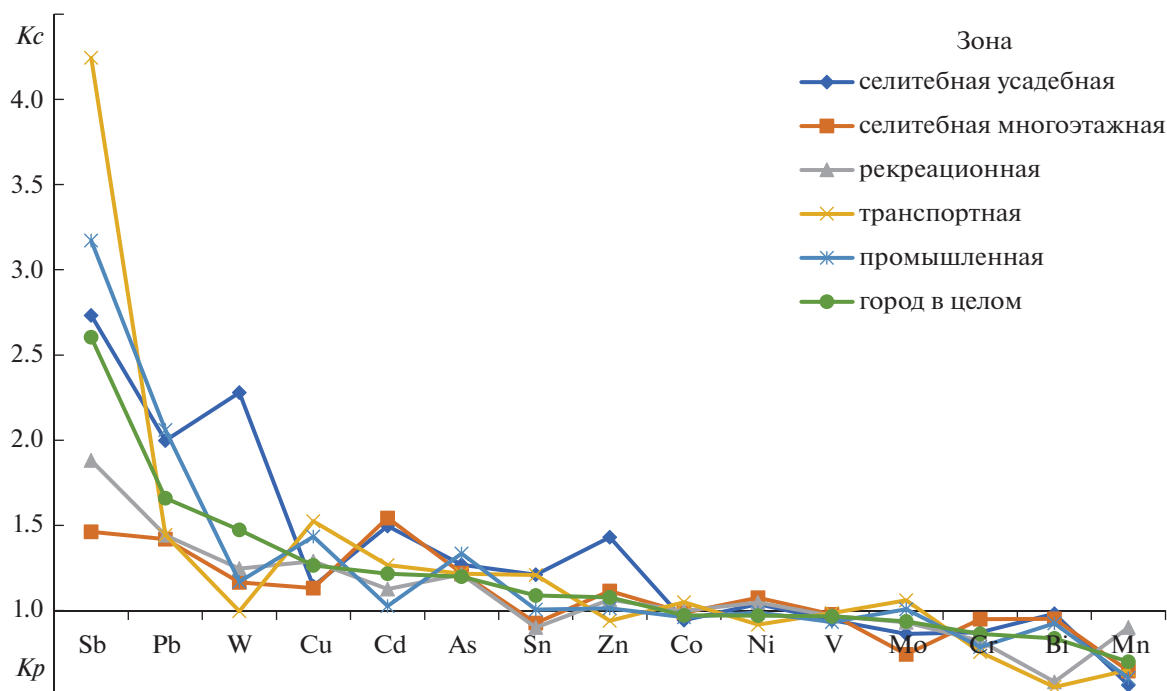


Рис. 2. Геохимические спектры тяжелых металлов и металлоидов в верхнем (0–10 см) слое почв по функциональным зонам г. Северобайкальска.

**Парагенетические ассоциации ТММ в городских почвах.** С помощью кластерного анализа выделены парагенетические ассоциации ТММ в верхнем слое городских почв, поступающие из общих источников загрязнения и характеризующиеся сходными тенденциями к накоплению и выносу в различных ландшафтно-геохимических условиях (рис. S2). В верхнем слое почв г. Северобайкальска выделены три ассоциации ТММ: V–Cr–Co–Ni ← Mn; Zn–Cd–Pb; Sn–Sb–Mo. Мышьяк, Bi, Cu и W с другими элементами не ассоциируются.

В ассоциацию V–Cr–Co–Ni ← Mn (с коэффициентами корреляции между элементами  $r = 0.50–0.81$  при более слабых связях с Mn –  $r = 0.50–0.18$ ) входят сидерофильные элементы, где Ni, Mn и Co – катионогенные металлы, образующие устойчивую связь с анионогенным V [20]. Образование данной ассоциации не приурочено к какому-либо конкретному источнику загрязнения, а объединяет элементы в основном природного происхождения с содержаниями в городских почвах, близкими к фоновым. Халькофильные Zn–Cd–Pb с высокими корреляционными связями ( $r = 0.50–0.87$ ) присутствуют в выбросах автотранспорта. Ассоциация Sb–Sn–Mo ( $r = 0.46–0.69$ ) в городских почвах объединяет анионогенные элементы.

**Техногенные аномалии ТММ в городских почвах.** На территорию города составлены карты для трех приоритетных загрязнителей Sb, Pb, W в верх-

нем слое почв (рис. 3). Для каждого элемента выделено несколько аномалий, которые не совпадают между собой по локализации, что говорит о разных источниках загрязнения. Некоторые техногенные аномалии металлов-загрязнителей, в частности, Sb и Pb, расположены на достаточно близком (до 500 м) расстоянии от уреза озера Байкал, что может сказаться на экологическом состоянии озерных вод [2].

Техногенные аномалии Sb в городских почвах занимают сравнительно небольшую площадь. Выявлены две крупные аномалии Sb на юго-западе и северо-востоке и одна небольшая и мало контрастная аномалия на северо-западе. Максимальные концентрации Sb (5–7.5 мг/кг) в центре крупных аномалий превышают фоновый уровень в 17–28 раз, а ПДК в почвах в 1.7 раза. Образование юго-западной аномалии связано с выбросами промышленной зоны и очистных сооружений, северо-восточной – с влиянием ТЭЦ, локомотивного депо и железнодорожного узла, северо-западной – с выбросами промышленной зоны и стоками со свалки бытовых отходов.

Техногенные аномалии Pb в верхнем слое почв занимают большую площадь, чем Sb. Самая крупная аномалия Pb, занимающая почти половину территории города, имеет максимальное содержание до 75–105 мг/кг с превышением фона в 3.5–4.8 раза, а ОДК в 2.3–3.1 раза. Вытянутая с севера на юг аномалия приурочена к промышленной и селитебной зонам, она сформировалась в

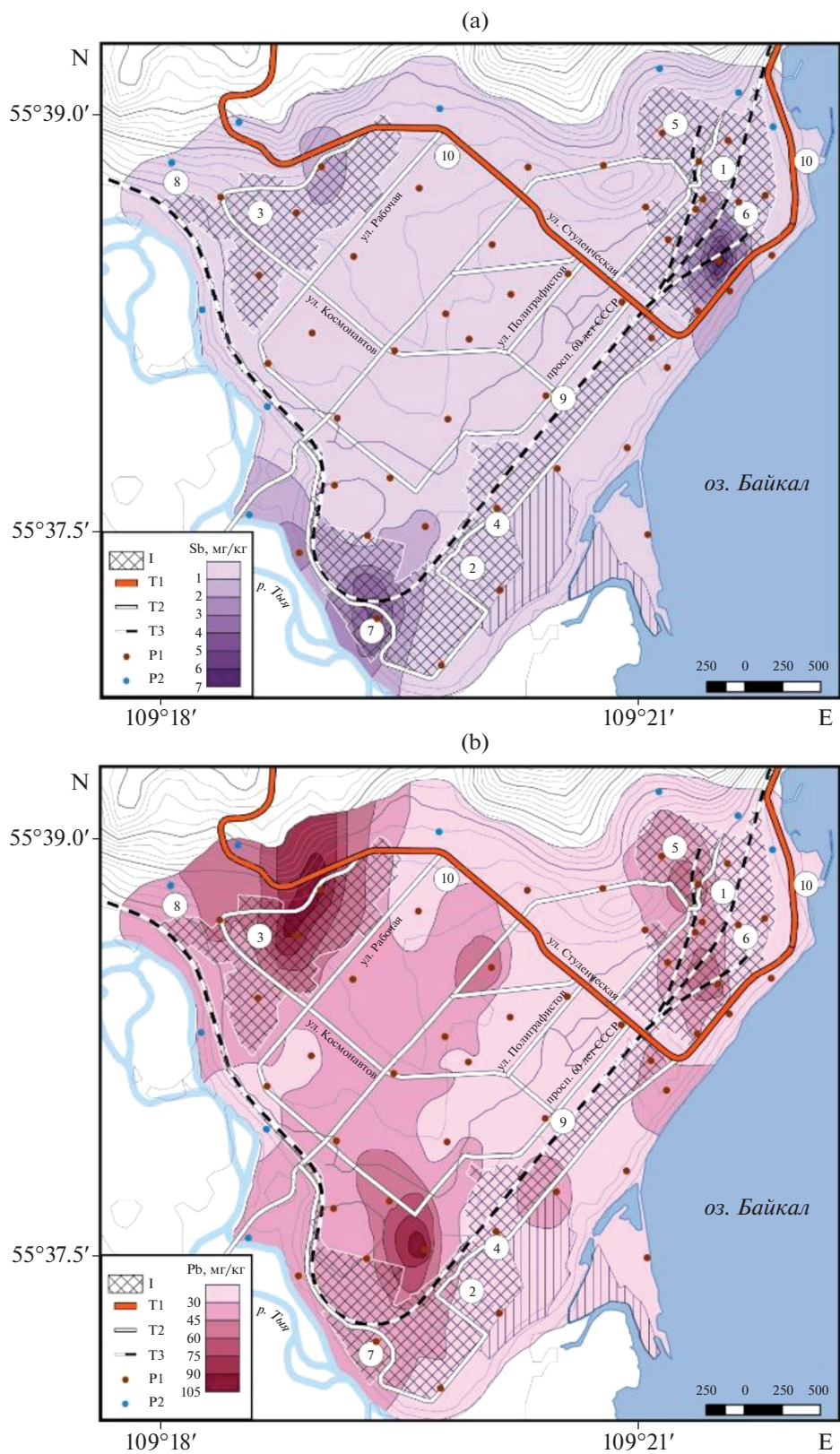


Рис. 3. Распределение Sb (a), Pb (b), W (c) в верхнем (0–10 см) слое почв г. Северобайкальска.

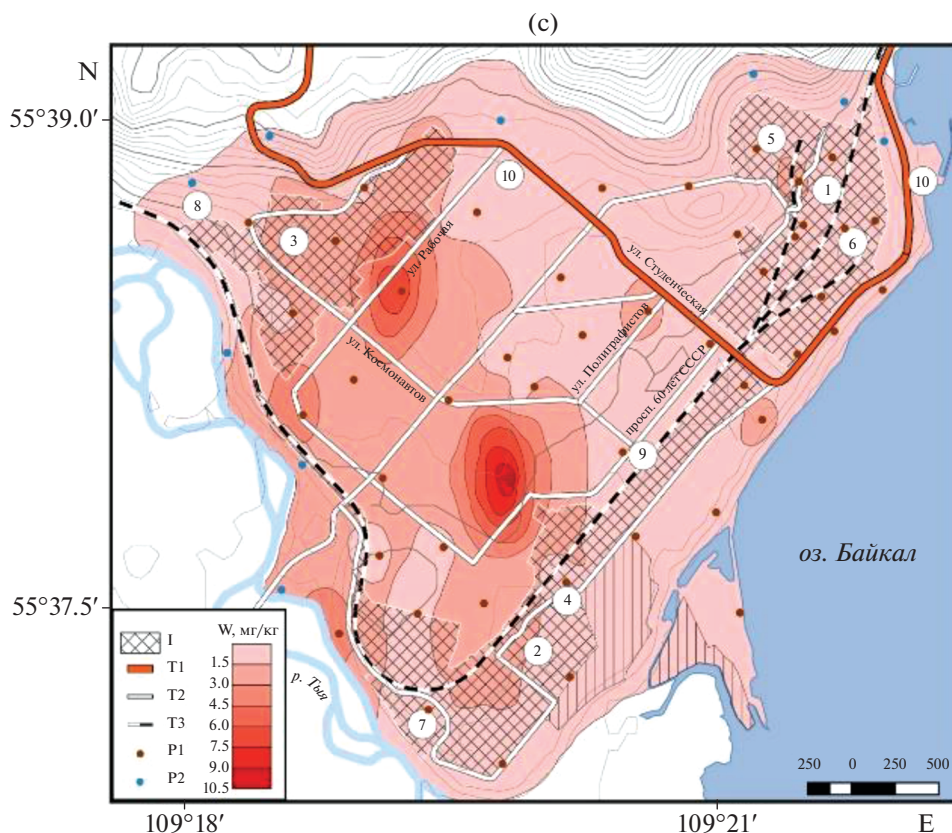


Рис. 3. Окончание

основном под воздействием отходов и стоков автотранспортных предприятий и автотранспорта. Вторая небольшая и слабоконтрастная аномалия Pb (до 60 мг/кг) на северо-востоке обусловлена комплексным влиянием промышленных производств, железнодорожного узла и выбросов ТЭЦ. Третья аномалия – самая небольшая по площади и контрастности (до 30–45 мг/кг) – находится на берегу оз. Байкал и обусловлена латеральной миграцией Pb вниз по склону от промышленной зоны и автомагистрали к урезу озера.

Основное загрязнение почв W, аналогично Pb, сосредоточено в западной части города, где элемент образует серию довольно контрастных аномалий, в центрах которых содержание W увеличивается до 9–10.5 мг/кг, что превышает фон в 8–9 раз. Аномалии W приурочены в основном к селитебной усадебной зоне, соседствующей с промышленными предприятиями. Аномалии сформировались, вероятно, под воздействием выбросов промышленных производств, где W использовался в твердосплавных материалах и буровых установках для прокладки тоннелей. Вольфрам входит в состав легированных сталей, которые широко применяются для производства режущего и горного инструмента [39].

**Факторы аккумуляции ТММ в городских почвах.** Для выявления ведущих факторов, контролирующих накопление приоритетных поллютантов в верхнем слое почв г. Северобайкальска, проведен статистический анализ с построением дендрограмм методом регрессионных деревьев (рис. S3). Учитывались две группы факторов: 1) антропогенные, воздействие которых характеризует принадлежность к той или иной функциональной зоне, 2) основные свойства почв – кислотно-основные (pH), удельная электропроводность водной вытяжки ( $EC_{1:5}$ ), содержание органического вещества ( $C_{орг}$ ), физической глины (Ф.глина), оксидов Fe и Mn. Ландшафтные факторы (рельеф, почвообразующие породы, растительность) не рассматривались в связи с их небольшой изменчивостью на территории города.

Главным фактором распределения лидирующей среди ТММ в почвах г. Северобайкальска Sb является органическое вещество, содержание которого неодинаково в разных функциональных зонах города. Уровень накопления Sb максимален в наименее обогащенных  $C_{орг}$  почвах (1.3%), что нетипично для природных почв. Это связано с тем, что на наиболее загрязненных участках вблизи главных источников выбросов ТММ поч-

вы сильно трансформированы и содержат минимальное количество органических веществ. При концентрации  $C_{\text{орг}} > 1.3\%$  накопление Sb в почвах определяется количеством оксидов Fe — при их содержании  $>7.1\%$  содержание Sb повышается в 2.4 раза. При более низком содержании Fe сильное влияние на аккумуляцию Sb оказывают кислотнo-основнoе условия. В щелочной среде ( $\text{pH} > 7.9$ ) содержание Sb в почвах увеличивается в среднем в 2.1 раза.

Аккумуляция Pb в городских почвах контролируется функциональным назначением территории. По уровню загрязнения выделяются загрязненные селитебная многоэтажная, рекреационная и транспортная зоны со средним содержанием Pb 28.1 мг/кг и более интенсивно загрязненные промышленная и селитебная усадебная со средним содержанием 42.0 мг/кг, что говорит о наличии в г. Северобайкальске нескольких техногенных источников Pb. Повышенное ( $\text{EC}_{1.5} > 115$  мкСм/см) содержание легкорастворимых солей в почвах промышленной и усадебной жилой зон сопровождается увеличением содержания Pb в 1.7 раза. В селитебной многоэтажной, рекреационной и транспортной зонах различия в уровнях накопления Pb определяются оксидами Fe — в диапазоне их концентраций 6.4–6.9% содержание Pb увеличивается до 35.8 мг/кг.

Распределение W связано с гранулометрическим составом почв: максимальные содержания металла (4.3 мг/кг) выявлены при содержании физической глины 17.6–18.4% в почвах жилой усадебной зоны. При более тяжелом гранулометрическом составе накопление W зависит от реакции среды: при  $\text{pH} > 8$  его содержание в верхнем слое почв увеличивается в 1.3 раза. Повышенное содержание W (2.2 мг/кг) обнаружено также в супесчаных почвах промышленной и селитебных зон.

Таким образом, наиболее значимыми факторами накопления Sb, Pb, W в почвах Северобайкальска являются как принадлежность к той или иной функциональной зоне, так и почвенные свойства, определяющие сорбционную способность по отношению к ТММ: содержание физической глины, оксидов Fe и pH. Для Pb выявлено заметное увеличение накопления с ростом электропроводности водной вытяжки. Почвенное органическое вещество выполняет роль маркера: его низкий уровень приурочен к участкам с максимальным антропогенным воздействием.

**Экологическая опасность загрязнения городских почв ТММ.** Сравнение концентраций Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb с ОДК показало, что в зоне распространения супесчаных почв наибольшую экологическую опасность представляют Zn и Ni с превышением нормативов во всех исследуемых пробах, у As, Pb и Cu частота превышения нормативов так-

же довольно высока — 58, 46 и 21%. Для территории с легкосуглинистыми почвами значения ОДК в 4 раза больше, так как реакция среды близка к нейтральной. Поэтому в этой части города санитарно-гигиенические нормативы для Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb не нарушались. Единичные превышения обнаружены у V (в 8.5% проб), V + Mn (4.3%), Cd (4.3%), Sb, Mn (2%).

Оценка степени экологической опасности загрязнения городских почв проведена также по суммарному загрязнению ТММ — показателю Zc, который уменьшается в ряду функциональных зон: селитебная усадебная ( $Zc 7.1$ ) > транспортная (6.8) > промышленная (6.0) > селитебная многоэтажная (3.6) > рекреационная (3.3). Среднее значение показателя Zc для почв города равно 5.4, что позволяет отнести почвы города к категории очень слабого загрязнения. Анализ пространственного распределения показателя Zc в почвах города (рис. 4) позволил выделить две крупные аномалии: с умеренно-опасным загрязнением ассоциацией  $\text{Sb}_{15}\text{As}_{2.9}\text{Bi}_{2.2}\text{Sn}_{1.6}\text{Cu}_{1.6}\text{Pb}_{1.5}$  ( $Zc 20.6$ ) вблизи очистных сооружений на юге и опасным уровнем загрязнения ассоциацией  $\text{Sb}_{26.9}\text{Sn}_{2.7}\text{Pb}_{2.6}\text{Cd}_{2.1}\text{Cu}_{1.8}\text{Mo}_{1.6}$  ( $Zc 33.4$ ) вблизи локомотивного депо на севере.

По уровню загрязнения большая часть (83%) территории города характеризуется практически незагрязненными ТММ почвами ( $Zc < 8$ ), 10.6% — загрязненными неопасно ( $Zc 8–16$ ), 4.3% — умеренно опасно ( $Zc 16–32$ ) и 2.1% — опасно загрязненными. Наибольшим загрязнением отличаются селитебная усадебная и промышленная зоны, треть их площади занимают почвы со слабым и умеренно опасными уровнями загрязнения (рис. S4). Почвы рекреационной и жилой многоэтажной зон относятся к категории практически незагрязненных. Такая экологическая ситуация во многом определяется возрастом застройки — промышленная зона и усадебная застройка существуют с момента возникновения города, тогда как многоэтажная застройка и рекреационная зона появились относительно недавно.

Дифференциация городских почв по суммарному загрязнению ТММ зависит от их свойств (рис. 5). Максимальным загрязнением отличаются почвы с низким содержанием органического вещества ( $C_{\text{орг}} < 1.5\%$ ), в основном в многоэтажной жилой и транспортной зонах. Почвы с низким содержанием  $C_{\text{орг}}$  маркируют участки с высокой техногенной нагрузкой и отсутствием растительности. При  $C_{\text{орг}} > 1.5\%$  накопление поллютантов усиливается с ростом содержания оксидов Fe. Если их меньше 6.8%, то выделяются 3 группы в зависимости от гранулометрического состава и реакции среды. В супесчаных почвах наблюдается повышенное содержание ТММ, что можно объяснить близостью к источникам загрязнения. При более

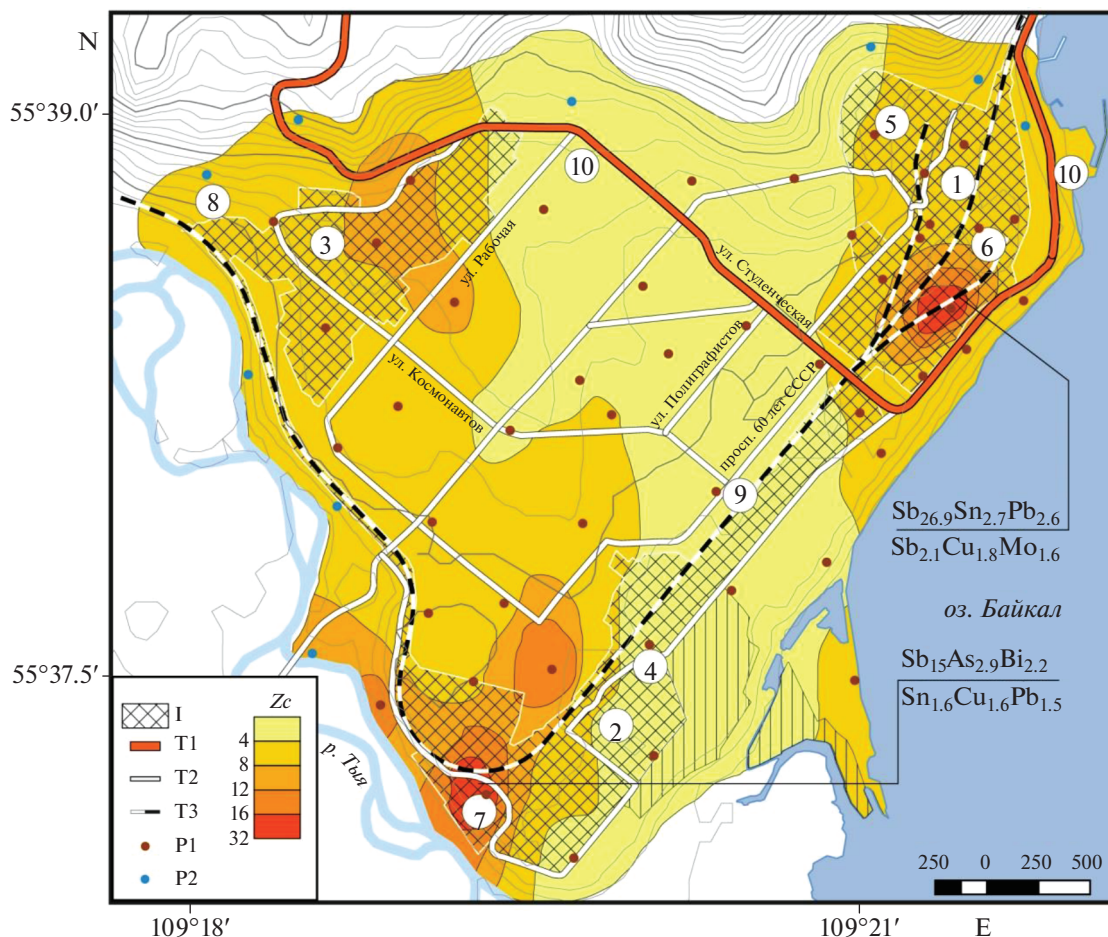


Рис. 4. Суммарное загрязнение тяжелыми металлами и металлоидами верхнего (0–10 см) слоя почв г. Северобайкальска.

тяжелом гранулометрическом составе аккумуляция ТММ зависит от реакции среды: в щелочном диапазоне ( $\text{pH} > 7.8$ ) она почти в 2 раза больше, чем при более низких значениях  $\text{pH}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

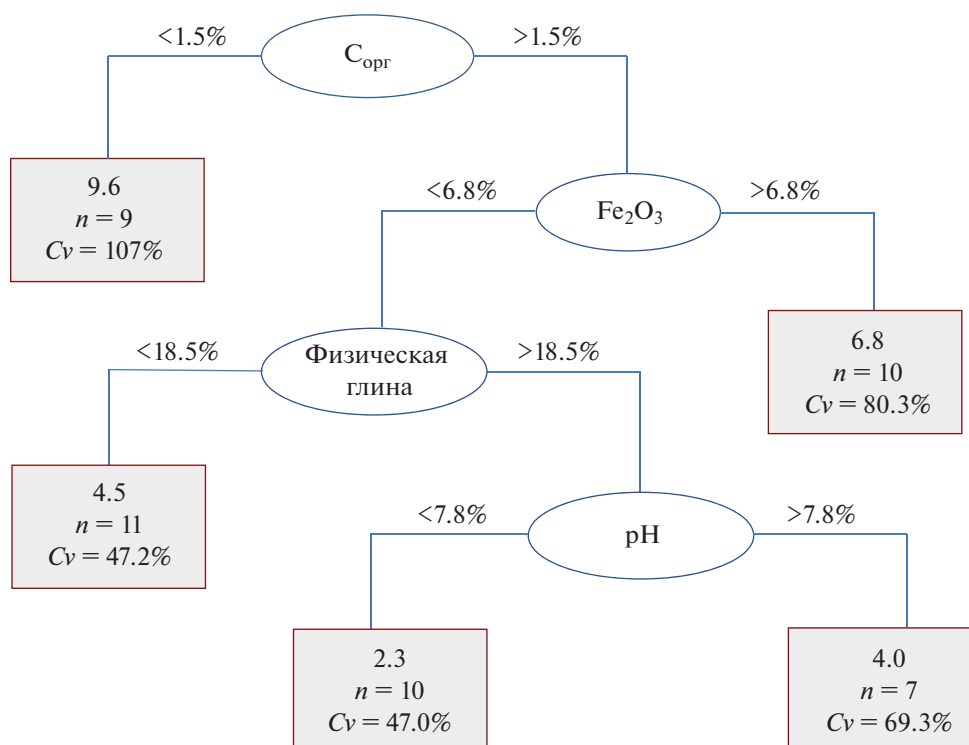
Приоритетными загрязнителями ТММ верхнего слоя почв г. Северобайкальска являются три элемента – Sb, Pb, и W с коэффициентами накопления относительно фонового уровня  $K_c$  2.7; 1.6; 1.5 соответственно. Природные почвы отличаются низким содержанием большинства ТММ, они обогащены только Mn ( $K_c$  2.4) и Zn ( $K_c$  1.6), что объясняется их биогенной аккумуляцией в гумусовом горизонте. Наиболее загрязненными являются почвы транспортной, промышленной и селитебной усадебной зон. В первых двух интенсивно накапливаются Sb, Pb, Cu, в усадебной застройке – Sb, W, Pb, Cd, Zn.

В почвах города ТММ образуют три ассоциации: V–Cr–Co–Ni ← Mn; Zn–Cd–Pb; Sn–Sb–Mo, поступающие из общих источников и обла-

дающие сходным пространственным распределением. Не ассоциируются с другими элементами As, Bi, Cu и W. Приоритетные загрязнители Sb, Pb, W образуют в почвах несколько крупных аномалий разной площади и контрастности. Самой загрязненной Sb является транспортная зона, Pb преобладает в промышленной зоне, а W – в селитебной усадебной. Основными источниками загрязнения почв ТММ являются Центральная ТЭЦ и котельные, железнодорожный и автотранспорт, локомотивное депо, производство строительных материалов, очистные сооружения и свалки.

Главными факторами аккумуляции ТММ в верхнем слое почв являются повышенное содержание оксидов Fe и пониженное  $C_{\text{орг}}$ ,  $\text{pH}$ , а также функциональное назначение территории, определяющее источники и уровень техногенного воздействия на почвы. Антропогенное воздействие привело к трансформации основных свойств городских почв – подщелачиванию, засолению, изменению содержания органического вещества, утяжелению гранулометрического состава, которое усилило их способность к закреплению ТММ.





**Рис. 5.** Факторы (в овалах) накопления тяжелых металлов и металлоидов в верхнем (0–10 см) слое почв г. Северобайкальска. Для конечных узлов (в прямоугольниках) приводится среднее значение суммарного показателя загрязнения  $Z_c$ , коэффициент вариации  $C_v$  и число точек опробования  $n$ .

Экологическая опасность загрязнения почв ТММ в целом для города невелика: 89% территории считается незагрязненной ( $Z_c < 8$ ). Наибольшим загрязнением отличаются селитебная, промышленная и треть их площади занимают почвы со слабым ( $Z_c 8–16$ ) и умеренно опасным ( $Z_c 16–32$ ) уровнями загрязнения. Образование нескольких контрастных полиэлементных аномалий в почвах этих функциональных зон города создает реальные предпосылки для поступления токсичных металлов с поверхностным и внутрипочвенным стоком в воды р. Тыи и уникальной экосистемы озера Байкал.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарны руководителю общественной организации “Теплый Северный Байкал” Е.А. Марьясову и И.А. Визовскому за помощь в организации и проведении полевых работ.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Полевые и лабораторные работы выполнены при финансовой поддержке РФФИ и РГО (проект № 17-29-05055 “Эколого-геохимическое состояние Байкальского региона в сфере воздействия городов и горнопромышленных центров”), анализ и интерпретация

данных – в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Табл. S1. Среднее, минимальное и максимальное содержание тяжелых металлов и металлоидов (мг/кг) в фоновых почвах Северного Прибайкалья и в почвах функциональных зон г. Северобайкальска и коэффициент накопления ТММ в городских почвах  $K_c$  относительно фоновых.

Рис. S1. Распределение содержания физической глины, pH, удельной электропроводности ( $EC_{1:5}$ ) и органического углерода  $C_{орг}$  в верхнем (0–10 см) слое почв г. Северобайкальска.

Рис. S2. Парагенетические ассоциации тяжелых металлов и металлоидов в верхнем слое почв г. Северобайкальска. Метод удаленных соседей, мера сходства 1–г.

Рис. S3. Факторы накопления Sb, Pb и W в верхнем слое почв г. Северобайкальска. Для каждого конечно-

го узла приводится среднее значение концентрации ТММ, коэффициент вариации  $S_v$  и число точек опробования п. Функциональные зоны: Ф – фоновая, Су – селитебная усадебная, См – селитебная многоэтажная, Р – рекреационная, Т – транспортная, П – промышленная.

Рис. S4. Уровни суммарного загрязнения тяжелых металлов и металлоидов почв по показателю  $Z_c$  в разных функциональных зонах г. Северобайкальска. Градации показателя  $Z_c$  приводятся в разделе “Материалы и методы исследования”. Функциональные зоны: Ф – фоновая, Су – селитебная усадебная, См – селитебная многоэтажная, Р – рекреационная, Т – транспортная, П – промышленная.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белозерцева И.А., Владимиров И.Н., Убугунова В.И., Убугунов В.Л., Екимовская О.А., Бардаш А.В. Почвы водоохранной зоны озера Байкал и их использование // География и природные ресурсы. 2016. № 5. С. 70–82.
2. Белозерцева И.А., Воробьева И.Б., Власова Н.В., Гагаринова О.В., Янчук М.С., Лопатина Д.Н. Экологическое состояние побережья озера Байкал и его влияние на загрязнение озера // Успехи современного естествознания. 2018. № 11. С. 85–95.
3. Белозерцева И.А., Воробьева И.Б., Власова Н.В., Янчук М.С., Лопатина Д.Н. Химический состав снега акватории озера Байкал и прилегающей территории // География и природные ресурсы. 2017. № 1. С. 90–99.
4. Белозерцева И.А., Лопатина Д.Н. Техногенное воздействие на почвы урбанизированных территорий Сибири // Фундаментальные исследования. 2015. № 2. С. 5397–5403.
5. Бурятия = Buryatia: к 350-летию добровольного вхождения Бурятии в состав Российского государства. Т. 1. Природа. Общество. Экономика / Правительство РБ; Народный Хурал РБ; СО РАН; БИП; Фонд содействия сохранению озера Байкал. Улан-Удэ: ЭКОС, 2011. 340 с.
6. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2009. 96 с.
7. Геохимия окружающей среды / Под ред.: Ю.Е. Савета, Б.А. Ревич, Е.П. Янина и др. М.: Недра, 1990. 335 с.
8. Герасимова М.И., Строганова М.Н., Можарова Н.В., Прокофьева Т.В. Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация. Смоленск: Ойкумена, 2003. 268 с.
9. Государственный доклад “О состоянии озера Байкал и мерах по его охране в 2017 году”. Иркутск: АНО КЦ Эксперт, 2018. 340 с.
10. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В., Степанов С.Г., Морозов А.Б. Углеродные адсорбенты из бурого угля Канско-Ачинского бассейна // Современные наукоемкие технологии. 2004. № 2. С. 55.
11. Касимов Н.С. Экогеохимия ландшафтов. М.: ИП Филимонов М.В., 2013. 208 с.
12. Касимов Н.С., Битюкова В.Р., Кислов А.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. и др. Проблемы экогеохимии крупных городов // Разведка и охрана недр. 2012. № 7. С. 8–13.
13. Касимов Н.С., Власов Д.В. Технофильность химических элементов в конце XX–начале XXI вв. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2012. № 1. С. 15–22.
14. Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. Геохимия ландшафтов Восточной Москвы. М.: АПР, 2016. 276 с.
15. Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Власов Д.В. Факторы накопления тяжелых металлов и металлоидов на геохимических барьерах в городских почвах // Почвоведение. 2015. № 5. С. 536–553.
16. Кречетов П.П., Дианова Т.М. Химия почв. Аналитические методы исследования. М.: Географический факультет МГУ, 2009. 148 с.
17. Макаров А.О. Оценка экологического состояния почв некоторых железнодорожных объектов ЦАО г. Москвы. Дис. ... канд. биол. н. М., 2014. 303 с.
18. Напрасникова Е.В. Реакция биотического компонента почвы на техногенное воздействие (долгосрочный эксперимент) // Тренды ландшафтно-геохимических процессов в геосистемах юга Сибири. Новосибирск: Наука, 2004. С. 121–128.
19. Перельман А.И. Геохимия ландшафтов. М.: Высшая школа, 1975. 342 с.
20. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрей-2000, 1999. 768 с.
21. Ратанова М.П. Экологические основы общественного производства. Смоленск: СГУ, 1999. 176 с.
22. Регионы и города России: интегральная оценка экологического состояния / Под ред. Н.С. Касимова. М.: ИП Филимонов М.В., 2014. 569 с.
23. Самонова О.А., Кошелева Н.Е., Касимов Н.С. Ассоциации микроэлементов в профиле дерново-подзолистых почв южной тайги // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 1998. № 2. С. 14–19.
24. СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”. 2021. С. 751–754.
25. Убугунов Л.Л., Убугунова В.И., Белозерцева И.А., Гынинова А.Б., Сороковой А.А., Убугунов В.Л. Почвы и почвенный покров бассейна оз. Байкал // География и природные ресурсы. 2018. № 4. С. 76–87.
26. Цыбжитов Ж.Х., Убугунов Л.Л., Гончиков Б.Н., Цыбжитов А.Ц., Бадмаев Н.Б. Почвы. Байкал. Природа и люди. Улан-Удэ: ЭКОС, Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. 608 с.
27. Экологический атлас бассейна озера Байкал. Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2015. 145 с.
28. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 655 с.
29. Apeagyei E., Bank M.S., Spengler J.D. Distribution of heavy metals in road dust along an urban-rural gradient

- in Massachusetts // *Atmos. Environ.* 2011. V. 45. P. 2310–2323.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.015>
30. Demetriades A., Birke M. *Urban Geochemical Mapping Manual: Sampling, Sample preparation, Laboratory analysis, Quality control check, Statistical processing and Map plotting.* Brussels: EuroGeoSurveys, 2015. 162 p.
  31. Grigoratos T., Martini G. Brake wear particle emissions: a review // *Environ. Sci. and Pollution Research.* 2015. V. 22. Iss. 4. P. 2491–2504.
  32. Hulskotte J.H.J., Roskam G.D., Denier van der Gon H.A.C. Elemental composition of current automotive braking materials and derived air emission factors // *Atmos. Environ.* 2014. V. 99. P. 436–445.
  33. Kabata-Pendias A. *Trace Elements in Soils and Plants.* 4th edition. Boca Raton, FL, USA: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2011. 505 p.
  34. Kasimov N.S., Vlasov D.V., Kosheleva N.E. Enrichment of road dust particles and adjacent environments with metals and metalloids in eastern Moscow // *Urban Climate.* 2020. Article ID: 100638.  
<https://doi.org/10.1016/j.uclim.2020.100638>
  35. Mętrak M., Chmielewska M., Sudnik-Wójcikowska B., Witkomirski B., Staszewski T., Suska-Malawska M. Does the Function of Railway Infrastructure Determine Qualitative and Quantitative Composition of Contaminants (PAHs, Heavy Metals) in Soil and Plant Biomass? // *Water, Air, Soil Pollut.* 2015. V. 226, 253.  
<https://doi.org/10.1007/s11270-015-2516-1>
  36. Pant P., Harrison R.M. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review // *Atmos. Environ.* 2013. V. 77. P. 78–97.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.028>
  37. Ramírez O., Sanchez de la Campa A., Amato F., Catacolí R., Rojas N., de la Rosa J. Chemical composition and source apportionment of PM10 at an urban background site in a high-altitude Latin American megacity (Bogota, Colombia) // *Environ. Pollut.* 2018. V. 233. P. 142–155.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.045>
  38. Rish M.A. *Antimony / Metals and their compounds in the Environment: Occurrence, analysis and biological relevance.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. P. 659–670.
  39. Zheng J., Zhan C., Yao R., Zhang J., Liu H., Liu T., Xiao W., Liu X., Cao J. Levels, sources, markers and health risks of heavy metals in PM2.5 over a typical mining and metallurgical city of Central China // *Aerosol Sci. Eng.* 2018. V. 2. № 1. P. 1–10.  
<https://doi.org/10.1007/s41810-017-0018-9>

## Contamination with Heavy Metals and Metalloids of Soils in Severobaikalsk and Their Ecological State

N. E. Kosheleva<sup>1, \*</sup>, E. M. Nikiforova<sup>1</sup>, and I. V. Timofeev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

\*e-mail: [natalk@mail.ru](mailto:natalk@mail.ru)

Based on the data of the geochemical survey on the territory of the city of Severobaikalsk (Republic of Buryatia) in the summer of 2018, the content and spatial distribution of 15 heavy metals and metalloids (HMMs) in the upper soil layer (0–10 cm) were determined. The priority pollutants of the topsoils of Severobaikalsk are Sb, Pb, and W. The most polluted are the soils of the transport, industrial and residential estate zones. In the first two Sb, Pb, Cu are intensively accumulated, in residential estate zone – Sb, W, Pb, Cd, Zn. HMMs form three associations: V–Cr–Co–Ni ← Mn; Zn–Cd–Pb; Sn–Sb–Mo, coming from common sources and having a similar distribution in the soil cover of the city. HMM accumulation in the upper layer of urban soils is controlled by the content of Fe oxides, *Corg*, pH, as well as the type of land use, which determines the sources and level of anthropogenic impact on soils. The anthropogenic impact led to a change in the properties of urban soils, which enhanced their ability to fix HMMs. There is no environmental hazard of soil pollution with HMMs for the city, but in the residential estate and industrial zones, a third of their area is occupied by soils with low and moderately hazardous levels of pollution. Formation of several contrasting multielemental anomalies in soils on the bank of the Tyya river and near Lake Baikal poses a threat to their waters due to the possibility of the inflow of toxic metals with surface and subsurface runoff.

*Keywords:* priority pollutants, land use zones, accumulation factors, soil properties, multielemental anomalies

---

---

## МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ И ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

---

---

УДК 631.4:577.4:502.7

# БИОТЕСТИРОВАНИЕ ЭКОТОКСИЧНОСТИ ПОЧВ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ: СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ИНТЕГРАЦИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ (ОБЗОР)

© 2022 г. В. А. Терехова<sup>a, b, \*</sup><sup>a</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия<sup>b</sup>Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Ленинский пр., 33, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: vtterekhova@gmail.com

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 23.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Рассмотрены основные направления использования биотестирования для оценки экологического риска загрязнений: а) прогностическое, направленное на прогнозирование возможных эффектов химических веществ и определение безопасных уровней их применения, б) диагностическое, позволяющее дать оценку реальной угрозы или ущерба в моменте. Проанализированы исторические этапы развития экотоксикологии. Дано представление о разнообразии тест-систем и методах оценки экотоксичности, критериях подбора тест-видов в батарее биотестов. Приведены примеры применения OMICS-технологий, молекулярных биомаркеров, наноэкоотоксикологии и экотоксикогеномики в оценке токсичности почв. В мировой практике для сравнения результатов в стандартных испытаниях в качестве референтного образца рекомендована стандартная почва (Reference/Standard/Artificial soil) согласно протоколу ISO11268. Акцентируется внимание на актуальности и проблемах оценки почв на основе биотической концепции современного экологического контроля, охарактеризованы достоинства и недостатки некоторых способов и индексов экологического состояния почв, базирующихся на использовании реакций живых систем на загрязнение среды обитания (в частности, так называемый, интегральный показатель биологического состояния почвы – ИПБС, функциональное разнообразие микробиома – ФБР, индекс состояния по методологии ТРИАД). На современном этапе оптимальным способом интеграции результатов биотестирования в общую оценку почв представляется междисциплинарная методология ТРИАД, предусматривающая комплекс химических, биоиндикационных (*in situ*) и токсикологических (*ex situ*) исследований.

**Ключевые слова:** экотоксичность, биодиагностика, биотестирование, биосенсоры, батарея биотестов, химическое загрязнение, биодоступность, оценка почв, экологическое качество, интегральные индексы, методология ТРИАД

**DOI:** 10.31857/S0032180X22050094

### ВВЕДЕНИЕ

Последние 30 лет оценка экотоксичности почв получила надежное методологическое обоснование в контроле качества наземных экосистем. Биотическая концепция стала доминирующей в экологическом контроле природных сред [10]. Широкое использование биологической диагностики наряду с биоиндикационными наблюдениями *in situ* предполагает лабораторную оценку экотоксичности образцов при биотестировании *ex situ*. Биотестирование – признанный полезный экотоксикологический подход, направленный на защиту экосистем от антропогенного воздействия. В течение нескольких последних десятилетий биотестирование применяется в оценке качества природных сред и техногенных объектов, к которым относят производственные отходы, промышлен-

ные препараты, применяемые в различных отраслях народного хозяйства, в том числе химические, бактериальные, гуматно-композитные материалы и сорбенты для восстановления нарушенных почв.

Качество почв определяют как одну из наиболее сложных составляющих качества окружающей среды [40]. Качество воды и воздуха подразумевает, в основном, чистоту субстанций, которая напрямую влияет на потребление и здоровье людей и животных или на естественные экосистемы [42, 48]. В определении “качество почвы” заложены более сложные представления. Оно не ограничивается только степенью загрязнения [33]. В широком смысле качество почвы обычно определяется как “способность почвы функционировать в рамках экосистемы и границ землепользования для поддержания биологической продуктив-

ности, поддержания качества окружающей среды и развития растений и здоровья животных”, при этом понятие “здоровье животных” включает здоровье человека [49]. Качество почвы можно оценить как для агроэкосистем, где основной, но не исключительной, экосистемной услугой является продуктивность, так и для природных экосистем. Химическое загрязнение традиционными (тяжелые металлы, пестициды, нефтепродукты, ПАУ) [2, 6, 8, 48] или относительно новыми (фармпрепараты и антибиотики, наноматериалы, микропластики) [64, 65] токсикантами представляет большую угрозу устойчивому функционированию почвенных экосистем и качеству окружающей среды в целом. Характеристика экологического качества всех трех компонентов окружающей среды (вода, воздух, почва), согласно целому ряду нормативных документов, включает оценку токсичности [9, 25–29, 59–63, 76–81].

**Исторические аспекты экотоксикологии.** Начало развития почвенной экотоксикологии в мировой практике связывают с наблюдениями за воздействием пестицидов на почвенных беспозвоночных в 1960-х гг. [51, 53]. Этот период характеризуется большим вниманием к эффектам химических веществ в целом на объекты окружающей среды. В этой связи часто вспоминают американскую журналистку Рэйчел Карсон, впервые привлечшую внимание публикацией в 1962 г. своей книги “Безмолвная весна” (англ. “Silent Spring”) к негативным последствиям все более широкого использования синтетических пестицидов в послевоенные годы. В книге прозвучало предостережение о том, что борьба за урожай химическими средствами неизбежно ведет к угрозе здоровью человека, а первые сигналы уже следует видеть в воздействии пестицидов, особенно ДДТ, на птиц – поющие птицы замолкают по причине бесконтрольного распространения хлорированных пестицидов, накапливающихся в пищевой цепи. Появление этой книги было ярким событием и важным триггером рождения новой науки – экотоксикологии (ecotoxicology), для становления которой много сделал Рене Траут, связав в 1969 г. воедино элементы ряда естественных наук (таких как химия, биохимия, физиология, популяционная генетика и др.), определив понятия, предмет и методы исследования новой науки.

Книга Р. Карсон, привлекая всеобщее внимание к загрязнению среды, оказалась важным, но не единственным импульсом к развитию токсикологических исследований. Этому способствовало массовое внедрение технологий и использование с начала XIX в. химических продуктов в различных сферах, необходимость оценки последствий таких антропогенных воздействий. Впервые на законодательном уровне биотестирование было включено в оперативный контроль загрязнения вод в США, где с целью защиты окружа-

ющей среды и здоровья людей создано было Агентство по охране окружающей среды (United States Environmental Protection Agency; US EPA). Впоследствии такие организации, призванные разрабатывать нормы и следить за их исполнением, стали законодательно стимулировать внедрение биотестов в практику и в других странах.

В 1980- и 1990-х гг. успешно решались вопросы методического обеспечения экотоксикологических исследований для оценки риска химических веществ. В этот период было разработано немало тестов на экотоксичность с использованием отдельных видов живых организмов. Они были основаны, прежде всего, на интегральной характеристике – выживаемости особей.

Большой вклад во внедрение биотестов в природоохранную практику нашей страны внесла школа отечественных гидробиологов под руководством профессора МГУ Строганова [15]. В 1990 г. Государственным комитетом СССР по охране природы был утвержден первый нормативный документ в области экотоксикологической оценки водных объектов “Методическое руководство по биотестированию воды” (РД 118-02-90), предусматривающее использование небольшого набора гидробионтов: водоросли – *Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella vulgaris*, беспозвоночные *Daphnia magna*, *Ceriodaphnia affinis*, рыбы – *Poecilia reticulatus*. В 1991 г. были утверждены “Правила охраны поверхностных вод”, регулирующие очистку и сброс сточных вод в водные объекты с помощью токсикологического контроля методами биотестирования [12]. Разработанные в методическом документе принципы и в настоящее время используются в законодательных актах с целью охраны не только водных, но и почвенных ресурсов.

**Разнообразие тест-систем и методов оценки экотоксичности.** Показателем экотоксичности служит степень изменения определенных параметров живых систем разного уровня организации, которая фиксируется различными методами. Это могут быть биохимические, биофизические методы, визуальный подсчет, разные виды микроскопии. Так, при исследовании реакций на химическое загрязнение представителей микобиоты с помощью световой микроскопии показаны изменения под воздействием солей тяжелых металлов и нефтепродуктов в прорастании спор у ряда микромицетов (*Phoma* spp., *Fusarium oxysporum*, *Stemphylium* sp., *Trichoderma harzianum*, *Penicillium frequentans*, *Mucor racemosum*) [18, 21]. Методом люминесцентной микроскопии с применением специфического красителя установлена трансформация морфо-биологической структуры биомассы микроскопических грибов под влиянием отходов производства минеральных удобрений [17]. Методом посева на плотные среды присутствие поллютантов можно регистрировать по

изменению радиальной скорости роста колоний микромицетов (виды родов *Phoma*, *Fusarium*, *Thielaviopsis*) [17, 21]. При культивировании в жидких средах влияние токсичных веществ контролируется по накоплению биомассы [16, 17, 21, 52].

В конце 1990-х и начале 2000-х гг. в почвенной экотоксикологии появились стандартизованные международными организациями (ОЕСД – Организация экономического сотрудничества и развития и ISO – Международная организация по стандартизации) биотесты, основанные на учете показателей смертности и воспроизводства энхитреид [79], дождевых червей [78, 80] и коллембол [77]. Позднее для тех же организмов были утверждены поведенческие тесты (избегание) [62], а для дождевых червей и энхитреид еще и тест по биоаккумуляции [100]. Появилась целая серия нормативных документов, регламентирующих использование высших растений [76, 81, 84, 86] и микроорганизмов [60, 85].

Тест-организмы, “перенесенные” из окружающей среды в контролируемые условия лабораторного культивирования, должны соответствовать ряду требований. Как правило, указывается, что они должны быть представлены широко распространенными в природных условиях видами, легко доступны в течение всего года в больших количествах, представлять генетически максимально однородную популяцию, свободны от возбудителей болезней и паразитов. Самое важное что стандартизованные тест-организмы должны обладать стабильной высокой чувствительностью к токсикантам, которая по требованиям стандартных методик измерений токсичности должна регулярно контролироваться в лаборатории по реакции на модельные токсиканты. В идеале они должны быть чувствительны к широкому спектру токсинов (или к группе соединений) для целей их идентификации в средах, а наблюдаемая реакция должна быть воспроизводимой.

**Батареи биотестов.** Со временем все более популярными становятся так называемые батареи биотестов – серии тест-систем, основанные на реакциях разных видов живых организмов на один и тот же объект воздействия [38, 54, 94, 101]. Более сложные комплексные модельные системы, ориентированные на измерение структурных и функциональных показателей, характеризующих биодоступность и аккумуляцию токсикантов, также приобретают популярность [4, 5].

Внедрение батарей биотестов считается особенно эффективным при анализе смешанного загрязнения окружающей среды. Они дают возможность объединить тест-отклики в одну оценку, что позволяет классифицировать участки по степени их загрязнения, сравнивать воздействие различных коммерческих продуктов при выявле-

нии токсичности в образцах со смешанным загрязнением [57]. Этот период связывают с появлением интегративных многомаркерных концепций – Multi-Markered Bioindication Concept (ММВС). На использовании батареи из двух тест-систем с участием организмов разной таксономической принадлежности основана, например, современная экспериментальная оценка класса опасности отходов, согласно действующим “Критериям отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду” (утв. приказом Минприроды России от 4 декабря 2014 г. № 536) [9].

В то же время не затихает дискуссия о размере батареи биотестов, обоснованности включения тех или иных тестов, значении чувствительности отдельных тест-видов. Результатам отклика одного тест-вида в пределах батареи с высокой и широкой чувствительностью придается решающее значение: если хотя бы один вид обнаружил токсичность, то пробу принято относить к токсичной. В других подходах показана возможность использования ограниченного числа тест-видов, но выбранных в соответствии с их специфической чувствительностью к поллютантам, в первую очередь, участвующим в загрязнении участка. Это аргументируется повышением рентабельности состава батареи [72, 73].

Все чаще в работах последних лет экспериментально обосновывается необходимость концепции специфических тестов, так называемых, “site-specific ecotoxicological tests”, результаты которых можно объединить в один интегрированный индекс [16, 102].

Для улучшения, как дискриминации, так и полноценного заключения о степени загрязненности участков все же целесообразно в биотестах, интегрированных в батареи, использовать большее количество тест-видов, включая те, что обладают высокой чувствительностью к определенным видам загрязнения [54, 73]. Например, Агентство по охране окружающей среды США для обнаружения диоксинов и диоксиноподобных соединений в почвах и отложениях рекомендует проводить скрининг с помощью анализа CALUX® (Chemically Activated LUCiferase eXpression) (<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/4435.pdf>).

Наш двадцатилетний опыт экотоксикологических исследований свидетельствует о необходимости адаптации методик измерений, существующих в реестре Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений РФ, к конкретным видам загрязнений почв, поскольку чувствительность тест-культур заметно различается [16, 23].

**Критерии подбора тест-видов в батарее** включают, среди прочего, практичность, определяемую выполнимостью и рентабельностью испы-

тания, приемлемость, включая такие аспекты, как стандартизация, воспроизводимость и статистическая достоверность метода испытаний, а также экологическое значение, включая чувствительность. Ван Гестель с соавт. [102] считают, что для получения сбалансированной батареи тестов необходимо обеспечивать, с одной стороны, репрезентативность исследуемой экосистемы или биотопов, а именно, включать организмы, представляющие разные функциональные группы, разные таксономические группы и разные пути воздействия; а, с другой, репрезентативность ответных реакций тест-видов, что означает их действительную актуальность для нормального функционирования популяций и сообществ (выживаемости, воспроизводства) [102].

Включение представителей основных трофических уровней (продуцентов, консументов и редуцентов) в батарею биотестов в определенной мере отражает экосистемный подход к оценке риска загрязнения и повышает надежность биодиагностики качества и устойчивого функционирования экосистем [16]. Такой подход, конечно, не заменит полевые испытания в природных экосистемах, а лишь дополняет их, причем позволяет получить сигналы о неблагоприятии в опережающем режиме [2].

**Молекулярные биомаркеры.** В 1990 г. потребность в оценке путей воздействия химических веществ на живые организмы, интерес к изучению биодоступности поллютантов и необходимость ее оценки послужили стимулом к развитию новых методов, в которых чувствительные и потенциально инструменты раннего предупреждения о негативной воздействию представляли биохимические тест-функции (биомаркеры) [66, 96]. Такие ранние биомаркерные эффекты наблюдаются у многих видов почвенных беспозвоночных (изопод) [50], а также у микроорганизмов. В частности, известны разнообразные мишени токсического действия органических и неорганических загрязнителей на грибные клетки: 1 – ингибируют ферментативную активность; 2 – вызывают окислительный стресс или взаимодействуют с системами, которые обычно защищают от вредного воздействия свободных радикалов, 3 – токсичные металлы вытесняют или заменяют ионы металлов в металлоферментах, которые вследствие этого инактивируются и 4 – вызывают нарушение целостности мембран [3, 34, 41].

Химические вещества, воздействуя на мембраны грибов – первый встречающихся их физико-химический барьер, способны вызывать количественные и качественные изменения их липидного состава [14]. В частности, анализ липидных профилей грибов показал, что тяжелые металлы (ионы Ni, Cu, Zn) влияли на состав липидных компонентов и меняли текучесть мембран *Curvu-*

*laria lunata* [82, 83]. Ионы Pb вызывали существенное повреждение цитоплазматической мембраны, снижая доли фосфатидилхолинов и ненасыщенных жирных кислот в составе фосфолипидов мицелия *Paecilomyces marquandi* [95].

Подобные биомаркеры могут действовать как чувствительный индикатор раннего предупреждения о возможных эффектах на более высоких уровнях биологической организации, а также могут представлять информацию о способе действия химического вещества.

Достижения молекулярной биологии способствуют разработке новых биосенсоров для исследования биодоступности и (эко)токсичности как тяжелых металлов, так и наночастиц на их основе. В нанэкоотоксикологии уже применяются металлотспецифические бактериальные биосенсоры на основе рекомбинантных микроорганизмов в сочетании с набором мультитрофных биотестов на беспозвоночных, водорослях и бактериях [65].

Научный интерес привлекает сочетание различных факторов стресса, причем не только взаимодействие между различными химическими веществами (токсичность смесей), но и проявление токсичности при совместном действии химических агентов и другими факторами стресса [99, 103].

**Экотоксикогеномика.** Все больший интерес вызывают OMICS технологии как инструменты в оценке экологической значимости воздействия химического стресса, экологической уязвимости живых систем на генетическом уровне.

При сравнении различных биохимические тест-параметров [96] показано, что ответы на уровне генов (повреждения ДНК) были наиболее чувствительными к кадмию. Геномика, протеомика, транскриптомика значительно расширяют набор инструментов экотоксикологии. В настоящее время экотоксикогеномика рассматривается как инструмент, позволяющий лучше понять молекулярные механизмы действия химических веществ и механизмы формирования устойчивости к загрязнению, в частности, устойчивость к металлам или пестицидам [103].

Экотоксикогеномика также может помочь раскрыть механизмы воздействия различных частиц на организмы, как было показано на примере наночастиц металлов [65] или частиц микропластика [64]. Инструменты экотоксикогеномики могут быть полезны в эконанотоксикологии, но это требует еще значительных усилий и дальнейших исследований, прежде чем они могут быть применены в практике оценки экотоксикологического риска загрязнения почв.

**Подходы к оценке экотоксичности почв.** Воздействие в тест-системах измеряется посредством имитации возможных путей поступления вредного вещества в организм, поэтому основными сре-

дами для тестируемых объектов являются водные. А отсюда следует, что в качестве биологических чувствительных сенсоров чаще других выступают гидробионты – простейшие, водоросли, ракообразные и другие организмы или их элементы.

Изучение токсичности твердых компонентов окружающей среды (почвы, донные осадки, грунты, отходы и т. п.) по реакциям гидробионтов считают опосредованным способом воздействия на биосенсоры [17]. Этот подход получил название элюатного, поскольку при его реализации используют водные вытяжки (экстракты выщелачивания, элюаты твердых объектов). К сожалению, некоторые виды загрязнений проявляют гидрофобные свойства, накапливаясь в почве или отложениях. В таких случаях биотестирование в тест-системах, основанных на реакциях гидробионтов и анализе водных экстрактов, не всегда может отражать токсичность данного образца почвы или донных отложений.

Очевидно, что исследования почвы, как и других твердых субстратов, должны проводиться с помощью аборигенных тест-видов. Такой подход, в котором анализируется твердая масса при непосредственном контакте с почвообитающими организмами, получил название аппликатного, или контактного (иногда называемого субстратного), биотестирования [16].

Для оценки качества и токсичности целых образцов почв наиболее информативным подходом представляется использование беспозвоночных животных [59, 77–80] и высших растений, среди них немало традиционно применяющихся видов однодольных и двудольных растений [75, 76, 81, 84, 86, 88].

**Референтная почва.** Для стандартизации метода и облегчения сравнения результатов во всех стандартных испытаниях применяется референтный образец – стандартная почва (Reference/Standard/Artificial soil) согласно протоколу ISO 11268-2. В ее составе торф (10%), каолиновая глина (20%) и кварцевый песок (70%) с добавлением некоторого количества  $\text{CaCO}_3$  (рН 6.0). По своим свойствам эта почва напоминает супесчаную. В некоторых руководствах допускается использование 5% торфа [101].

Использование референтной почвы важно для сравнения токсичности разных препаратов и прогноза их действия в природных почвах. Вместе с тем, представление о том, что тип почвы важен при определении токсичности химических веществ, сопровождалось растущим пониманием концепции биодоступности: только часть общего количества химического вещества в почве доступна для поглощения организмами и, следовательно, является действующим началом, актуальным для оценки рисков. Это было не раз проде-

монстрировано в экспериментальных работах [11, 16, 19, 89].

В почвах, различающихся по кислотности, содержанию глины и органических веществ, которые влияют на доступность свинца, одна и та же доза свинца (2000 мг Pb/кг почвы) в разной степени была губительной для дождевых червей *Eisenia andrei* [39]. Через 28 сут экспозиции в одних образцах все черви погибли, в других почвах смертность не наблюдалась, а в третьих погибала только часть особей. В дерново-подзолистой почве с двух полей, различающихся по содержанию органического углерода, при одинаковом уровне полиметаллического загрязнения комплексом солей свинца, меди и цинка тест-растения горчицы белой *Sinapis alba* резко различались по ростовым показателям и накоплению биомассы [19].

Тяжелые металлы по-разному влияют на накопление биомассы грибов и бактерий, а также на структуру микромицетных сообществ в почвах одного типа, различающихся по гумусированности. Под действием тяжелых металлов доли резистентных к химическому загрязнению меланизированных форм грибов, как правило, резистентных к неблагоприятным воздействиям [107], в сильногумусированной увеличивалась на 25.9%, а в слабогумусированной – на 45.7% [20].

**Биотестирование экотоксикологического риска.** В востребованности биотестов для экологического контроля и риска загрязнений можно выделить два направления – прогностическое и реальную биодиагностику – оценку почв в моменте.

Первый направлен на прогнозирование возможных эффектов химических веществ, чтобы регулировать их использование, контролировать и предотвращать их появление на рынке. С этой целью лабораторные биотесты проводятся для определения безопасных уровней конкретных химических веществ (обычно новых препаратов), поступающих в почвы и другие среды.

Второй подход – диагностический, он позволяет дать оценку реального экологического риска или ущерба, и в случае выявления токсического загрязнения принимать управленческие решения для восстановления нарушенных почв и снижения риска химического загрязнения.

**Прогностический подход** практически полностью основывается на принципах токсикологии человека и предполагает, что потенциальное действие химического вещества для экосистем можно оценить по его токсичности относительно стандартизованных тест-культур чувствительных видов в контролируемых лабораторных условиях. Чтобы получить правильное представление о потенциальной опасности химического вещества для экосистемы испытание проводится в серии тестов с набором видов. При определении безопасных уровней химикатов проводят оценки острой и хро-



нической токсичности. В вариантах оценки токсичности острой в краткосрочных опытах оценивается выживаемость, при хронической в продолжительных экспериментах оценивается, как правило, плодovitость.

Определен набор токсикометрических показателей, с помощью которых количественно оценивается токсичность, отражающая концентрации действующего вещества, вызывающие смертность или отклонение от контроля значений любых других тест-функций на определенную величину за определенный срок экспозиции тест-организмов в образце исследуемого объекта. Токсичность количественно оценивается с помощью концентрационных параметров, таких как  $LC_{10}$  и  $LC_{50}$  (концентрации, вызывающие гибель соответственно 10 и 50% тест-организмов в выборках, подвергнутых воздействию),  $EC_{10}$  и  $EC_{50}$  (концентрации, вызывающие снижение на 10 и 50% соответственно, любых тест-функций, например, роста или количества произведенных молодых особей), а также  $NOEC$  и  $LOEC$  (концентрации, соответственно, не вызывающие наблюдаемые эффекты и вызывающие минимальные наблюдаемые эффекты) [25–29, 59–63].

Таким образом, при прогностическом подходе результаты тестов на токсичность используются для установления пороговых значений или безопасных уровней химических веществ в почве. Если есть возможность получить данные о токсичности в нескольких тест-системах, основанных на откликах разных видов (в идеале  $\geq 8$ ), то применяется статистический метод распределения видовой чувствительности ( $SSD$  – species sensitivity distribution) [22, 87].

Ранее в нашей работе получены критические значения ряда показателей загрязнения почвы ( $Co$ ,  $Cr$ ,  $Zn$ ,  $U$ ,  $Ra$ ) с отвалов урановых шахт (пос. Каджи-Сай, Кыргызстан), обеспечивающие заданную допустимую вероятность экологического риска на основе метода  $SSD$ , примененного по отношению к токсичности выявленных в почве элементов для отдельных видов почвенных микроорганизмов [22].

*Диагностический подход* при использовании биотестирования дает эффективный инструмент для оценки степени токсичности и мониторинга экологического качества почв. Эти оценки имеют решающее значение для планирования и успешного проведения восстановительных мероприятий.

Таким образом, и для прогноза последствий применения конкретных веществ, и для диагностики качества почв используются тесты на токсичность, и в обоих случаях рекомендуется не один, а серия тестов.

**Способы интеграции результатов биотестирования в экологическую оценку.** В зависимости от типа воздействия на экосистемы в разной степени

меняются токсичность, микробиологические, другие биологические, физико-химические показатели почвы. Известно немало индексов и систем оценок, в которых предлагается та или иная степень интеграции разных параметров экосистем [6, 7, 13, 30, 45]. Недавно в рамках концепции качества почвы (или здоровья почвы –  $SH$ ) был представлен подход, который позиционируется как целостный, дающий представление о взаимодействии между основными компонентами почвенной системы [40]. Однако сами авторы констатируют, что целостный подход реализовать непросто, поскольку почва представляет собой сложную систему, в которой задействованы и взаимодействуют физические, химические и биологические характеристики и процессы. Подход в рамках концепции  $SH$  можно рассматривать как желаемый, но нереальный на данном этапе инструмент практического использования [40].

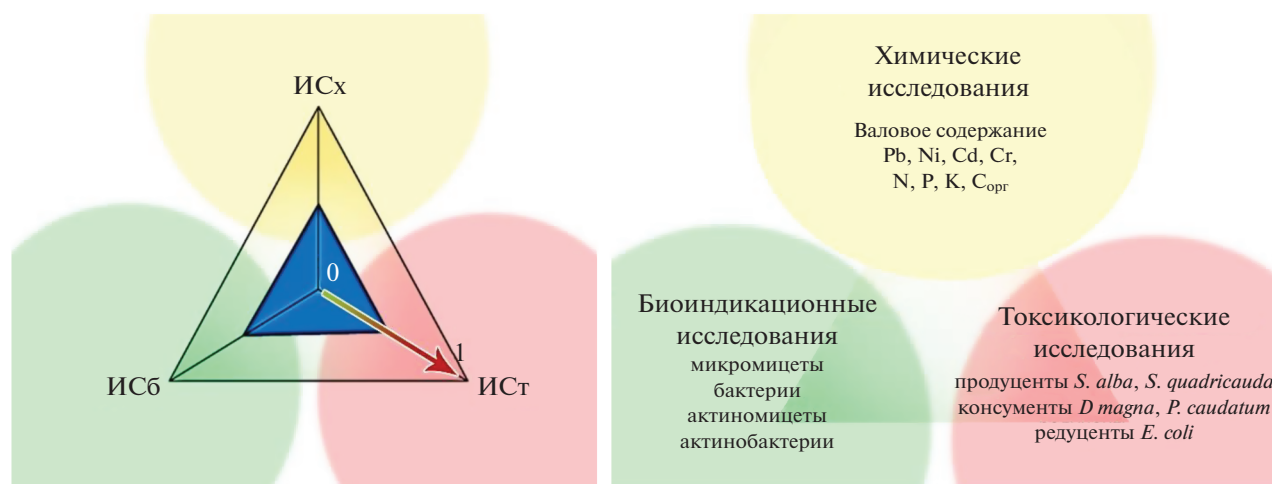
Использование биотических показателей в интегральной оценке почв заметно прогрессирует в последние десятилетия, целый ряд предложений по обобщению разнообразных индексов находит практическое применение.

*Интегральный показатель биологического состояния почвы.* Одним из примеров комплексной оценки может служить интегральный показатель биологического состояния почвы (**ИПБС**), предложенный в качестве критерия степени нарушения экологических функций почвы [6]. Он основан на балльной оценке вначале отдельных показателей состояния биоты для конкретного образца (или варианта опыта) относительно максимального наблюдаемого значения в серии образцов (или вариантов опыта), в затем из суммы относительных значений показателей (баллов) рассчитывается средний оценочный балл ряда изученных показателей. Интегральный показатель эколого-биологического состояния почвы конкретного рассчитывается по формуле:

$$\text{ИПБС} = \frac{B_{\text{ср}}}{B_{\text{ср. max}}} \times 100\%,$$

где  $B_{\text{ср}}$  – средний оценочный балл всех показателей,  $B_{\text{ср. max}}$  – максимальный оценочный балл всех показателей [6].

Помимо индикационных показателей этот индекс может включать и оценку токсичности, то есть результаты биотестирования. При диагностике загрязнений авторы предлагают принимать значение каждого из показателей в незагрязненной почве за 100%, и по отношению к нему в процентах выражать значения этого же показателя в загрязненной почве. Принято считать, что если значения ИПБС уменьшились менее чем на 5%, то почва выполняет свои экологические функции нормально, при снижении значений ИПБС на 5–10% происходит нарушение информационных



**Рис. 1.** Графическое представление обобщенного индекса состояния почв – ИС (слева) и исследованные показатели в почве разных участков урбаноземов г. Кирова (справа) (по [13]). Обозначения: контроль: ИСх, ИБб, ИСт – индексы состояния почв, рассчитанные, соответственно, по химическим, биоиндикационным и токсикологическим показателям.

экофункций, на 10–25% – биохимических, физико-химических, химических и целостных, более чем на 25% – физических. К недостаткам такого подхода следует отнести отсутствие учета реальных изменений химических и физических свойств нарушенных почв.

*Интегральный индекс экологического состояния экосистемы.* Оригинальная методика используется для оценки экологического состояния пресноводных экосистем [1], которая может быть применима и к оценке почв. Интегральный индекс экологического состояния экосистемы (ИИЭС) представляет собой комбинацию двух составляющих, отражающих экологическое состояние по химическим и биологическим показателям. ИИЭС определяется как

$$\text{ИИЭС} = \frac{\sum B_i + \sum H_i}{N_b + N_h},$$

где  $B_i$  и  $H_i$  – соответственно анализируемые биотические и гидрохимические показатели, выраженные в относительных единицах (баллах);  $N_b$  и  $N_h$  – количество отобранных показателей [1].

Эта методика также основана на анализе безразмерных величин (баллов), которые устанавливаются на основании экспертных оценок. Кривая зависимости между антропогенной нагрузкой и ИИЭС по своему характеру является типичной S-образной функцией “доза-эффект” с характерной точкой перегиба, которая характеризует критический уровень антропогенной нагрузки [2, 22].

*Индекс функционального биоразнообразия микробиома.* Оригинальный способ оценки активности почвенного микробиома представлен в литературе интегральным показателем “здоровья почв”, основанным на параметрах функционального био-

разнообразия (ФБР) почвенного микробного сообщества, вычисленный на основе спектров потребления субстратов, полученных методом мультисубстратного тестирования [4, 5].

*Методология ТРИАД.* Комплексную оценку состояния природных сред предполагает так называемый “триадный подход” (TRIAD approach), с 2017 г., включенный в систему международных стандартов – ISO 19204:2017 “Качество почвы. Методика оценки экологического риска локального загрязнения почвы (триадный подход к оценке качества почвы)” [43, 61]. Парадигма ТРИАД сформулирована Питером Чапменом применительно к оценке загрязнения донных отложений как алгоритм, позволяющий оценить потенциальные вредные воздействия на экосистему, учитывая одновременно концентрации химических веществ, биодоступность поллютантов и экотоксикологические параметры наблюдаемых экосистем [43, 44]. Он основан на методологии междисциплинарного уровня и учитывает данные химических (ИСх), биоиндикационных (ИСб) и токсикологических (ИСт) исследований [43, 47, 89–91] (рис. 1).

Расчет индексов состояния (ИСх, ИСт и ИСб) проходит в несколько этапов путем сравнения полученных значений для пробы с данными фона или предельно допустимыми концентрациями (ПДК) [47, 93].

При расчете индекса состояния почв по биоиндикационным показателям ИСб в каждом исследуемом образце сравнивают с таковыми в фоновом образце. Аналогичным образом проводят оценку токсикологических показателей для индекса состояния ИСт. Индексы состояния по токсикологическим и биоиндикационным параметрам рассчитывают на основе средних арифметических

**Таблица 1.** Соответствие интегрального индекса состояния, определенного на основе методологии ТРИАД, категориям качества почв, состояния и нагрузки

Значение ИС	Категория качества почв	Степень нагрузки	Состояние почвы
ИС = 0	I	Допустимая	Фоновое
0 < ИС < 0.30	II	Низкая	Слабо нарушенное
0.30 ≤ ИС < 0.50	III	Средняя	Нарушенное
0.50 ≤ ИС ≤ 0.79	IV	Высокая	Сильно нарушенное
0.79 ≤ ИС ≤ 1	V	Очень высокая	Необратимо нарушенное

из всех измеренных показателей. Для всех составляющих применяют функции определенного вида для перехода к шкале, нормированной от 0 до 1 [13, 93].

Поскольку биотические (токсикологические и биоиндикационные) показатели являются наиболее информативными с точки зрения поддержания устойчивого состояния экосистем и выполнения почвами экологических функций, в частности, такой как среда обитания для живых организмов [16], то при расчете интегрального индекса состояния по триаде показателей – химическим, токсикологическим и биоиндикационным (ИСх, ИСт и ИСб, соответственно) предложено применять весовые коэффициенты, равные 1.5 и 2.0 [47]. Тогда формула для расчета интегрального индекса состояния (ИС) имеет вид:

$$ИС = \frac{ИСх + 1.5ИСт + 2.0ИСб}{1.0 + 1.5 + 2.0}$$

В работе Пукальчик с соавт. [13] предложены градации ИС, диапазоны значений которых соответствует пятиуровневой шкале и которые характеризуют соответствующую степень антропогенной нагрузки на почвы и экологическое состояние почв [2, 30] (табл. 1).

Как видно из таблицы, полярные значения (0 и 1) соответствуют градациям “хорошо” и “плохо”, то есть чем больше индекс – тем больше отличие от фона и тем большую химическую нагрузку испытывают почвы.

Результаты биотестирования, обработанные по описанному выше алгоритму методологии ТРИАД, включены в интегральный индекс для оценки состояния почв на загрязненных и фоновых участках урбаноземов г. Кирова, для характеристики состояния почв горных экосистем Киргизии вблизи размещения радиоактивных отходов [98], для определения степени восстановления почв после применения ремедиационных препаратов [89, 90], для обоснования необходимости ремедиации [58] почв, загрязненных тяжелыми металлами на шести площадках в радиусе 2 км от заброшенной шахты (КНДР), в которой добывали золото (Au), свинец (Pb) и цинк (Zn). В отсутствие фоновых территорий аналогичные критерии и тесты были применены для оценки почв и

сопоставления экологического риска загрязнения двух участков вблизи полигона отходов в Северной Испании, изученных выше и ниже по течению реки относительно места размещения свалки [55], а также во многих других работах [11, 32, 67, 70].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результат биотестирования представляет собой классическую экспериментальную методическую оценку токсикометрических показателей живых систем (целых организмов или их частей) после воздействия на них анализируемых объектов. Разработанная в сфере медицинской токсикологии методологическая основа биологического тестирования дала инструмент для лабораторной оценки токсичности не только в медицине и ветеринарии. Использование методов биотестирования давно уже распространилось за границы области, определяемой как сфера разработки нормативов содержания химических веществ в окружающей среде, первичной оценки свойств новых веществ. Биотестирование во всем мире используют для анализа экологического состояния природных сред, испытывавших вредное воздействие техногенных факторов, а также при установлении степени опасности отходов производства и потребления [9, 25–29, 45].

Биотестирование дает информацию о неблагополучии для устойчивого функционирования экосистем в опережающем режиме, до проявления видимых изменений биоты в отличие от биоиндикации, методы которой фиксируют в природных условиях уже проявившиеся под воздействием факторов изменения в состоянии биоценозов.

Со времени публикации первых схем и инструментов оценки и мониторинга качества почвы в 1990-х гг. появилось более 60-ти национальных и региональных подходов, разработанных преимущественно в Северной Америке, Европе и Китае. Основное внимание в этих подходах уделено характеристике плодородия почв, которую рассматривают как их способность обеспечивать питательными элементами и водой растения, а также отсутствие токсичных веществ (www.fao.org). В связи с этим некоторые авторы считают необходимым дополнить характеристи-

ку качества почвы, оптимальной для роста сельскохозяйственных культур, показателями биоразнообразия и функциональной активности почвенной микробиоты [7, 20]. Так, микробная биомасса почвы и ее дыхательная активность могут в определенной степени служить показателями ее изменения при разных воздействиях [36, 60], а значит — характеризовать ее здоровье. Эти показатели включены в программы экологического мониторинга почв и наземных экосистем ряда европейских стран [7, 36].

В настоящее время практическая востребованность методов биотестирования отражена в современной нормативно-правовой документации соответствующих регулирующих органов. Аттестация методов измерения токсичности, которая обеспечивает получение результатов с установленными показателями точности, стала возможной во многом благодаря введению строгой процедуры стандартизации методов и тест-организмов (ГОСТ Р 8.563—2009). В нашей стране в разных сферах производственной деятельности (сельскохозяйственной, медицинской и природоохранной) используются наборы биотестов, регламентированные к применению для оценки качества почв приказами соответствующих министерств, методическими указаниями и руководствами.

Для создания стандартной методики биотестирования необходимо пройти строгую процедуру, которая включает регламентацию видовой принадлежности тест-организма, обеспечение определенного уровня чувствительности тест-культуры, создание оптимальных условий для поддержания тест-культуры в регламентированных методикой условиях. Хотя первые методики биотестирования были аттестованы сравнительно недавно (в 90-х годах прошлого столетия) к настоящему времени уже значительное количество стандартных биотестов внесено в федеральный реестр как рекомендованные для практического экологического контроля окружающей среды. Подробнее с ними можно познакомиться на сайте <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16>. Эти документы являются практическими руководствами, направленными на внедрение в лабораторные исследования методов экотоксикологического контроля.

Оценка токсичности — важная, но не единственная составляющая интегральной оценки экологического качества почв. Оптимальным способом интеграции результатов биотестирования в общую оценку почв представляется методология ТРИАД, основанная на учете данных количественного химического анализа содержания загрязняющих веществ, результатов биоиндикации — наблюдений за состоянием представителей биоты в природных условиях (*in situ*) и показателей токсичности

почв по отношению к стандартизованным тест-культурам в лабораторных условиях (*ex situ*). Этот междисциплинарный вариант интеграции данных не лишен спорных моментов в алгоритме расчетов (в частности, на этапе присвоения так называемых “весовых коэффициентов” биотическим показателям [47]), однако методология ТРИАД за два десятка лет с момента выхода работы Чапмена [44] прошла широкую апробацию во многих странах на почвах с разным характером и уровнем загрязнений. Реализация ее в форме международного стандарта ISO 19204-2017 [61] дает действенный инструмент для оценки и сравнения экологического качества почв и прогнозирования эффектов химических веществ, намеренно или ненамеренно попадающих в почвы.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит за совместную работу по совершенствованию системы оценки экологического качества почв своих учеников — к. б. н. М.А. Пукальчик и к. б. н. М.И. Панову, своих коллег проф. К.А. Кыдралиеву, в. н. с. О.С. Якименко — за обсуждение результатов биотестирования наноматериалов и гуминовых продуктов, к. б. н. Е.В. Федосееву и доцента С.В. Пацаеву — за разработку оригинальных методов биотестирования с использованием микромикетов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ 20-54-26012 Чехия\_а “Эффективность инновационных наносорбентов металлов и металлоидов в почвах, загрязненных выбросами металлургических предприятий: сравнительная оценка на основе геохимических и экотоксикологических параметров”.

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биоиндикация экологического состояния равнинных рек / Под ред. О.В. Бухарина, Г.С. Розенберга. М.: Наука, 2007. 408 с.
2. Воробейчик Е.Л., Садыков О.Ф., Фарафонов М.Г. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем (локальный уровень). Екатеринбург: УИФ Наука, 1994. 280 с.
3. Горбунова Е.А., Терехова В.А. Тяжелые металлы как фактор стресса для грибов: проявление их действия на клеточном и организменном уровнях // Микология и фитопатология. 1995. Т. 29. № 4. С. 63–69.

4. Горленко М.В., Кожевин П.А. Мультисубстратное тестирование природных микробных сообществ. М.: МАКС Пресс, 2005. 88 с.
5. Горленко М.В., Якименко О.С., Голиченков М.В., Костина Н.В. Функциональное биоразнообразие почвенных микробных сообществ при внесении органических субстратов различной природы // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2012. № 2. С. 20–27.
6. Казеев К.Ш., Колесников С.И., Вальков В.Ф. Биологическая диагностика и индикация почв: методология и методы исследований. Ростов-на-Дону, 2003. 204 с.
7. Кирюшин В.И. Методология комплексной оценки сельскохозяйственных земель // Почвоведение. 2020. № 7. С. 871–879. <https://doi.org/10.31857/S0032180X20070060>
8. Копчик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 7. С. 851–868. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21040092>
9. Критерии отнесения отходов к I–V классам опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду. Утв. приказом Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 4 декабря 2014 г. № 536.
10. Левич А.П. Биотическая концепция контроля природной среды // Доклады Академии наук. 1994. Т. 337. № 2. С. 280–282.
11. Маячкина Н.В., Чугунова М.В. Особенности биотестирования почв с целью их экотоксикологической оценки // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2009. № 1. С. 84–93.
12. Правила охраны поверхностных вод Госкомприроды СССР. От 21.02.91.
13. Пукальчик М.А., Терехова В.А., Якименко О.С., Кыдралиева К.А., Акулова М.И. Метод ТРИАД для оценки ремедиационного действия гуминовых препаратов на урбаноземы // Почвоведение. 2015. № 6. С. 751–760.
14. Розенцвиг О.А., Федосеева Е.В., Терехова В.А. Липидные биомаркеры в экологической оценке почвенной биоты: анализ жирных кислот (обзор) // Успехи современной биологии. 2019. Т. 139. № 2. С. 161–177. <https://doi.org/10.1134/S0042132419020078>
15. Строганов Н.С. Методика определения токсичности водной среды. М.: Наука, 1971. С. 14.
16. Терехова В.А. Биотестирование почв: подходы и проблемы // Почвоведение. 2011. № 2. С. 190–198.
17. Терехова В.А. Значение микологических исследований для контроля качества почв // Почвоведение. 2007. № 5. С. 643–648.
18. Терехова В.А. Микромицеты в экологической оценке водных и наземных экосистем. М.: Наука, 2007. 215 с.
19. Терехова В.А., Прудникова Е.В., Кирюшина А.П., Карпухин М.М., Плеханова И.О., Якименко О.С. Фитотоксичность тяжелых металлов в дерново-подзолистых почвах разной степени окультуренности // Почвоведение. 2021. № 6. С. 757–768. <https://doi.org/10.31857/s0032180x21060137>
20. Терехова В.А., Федосеева Е.В., Бельфег Ю.В., Кирюшина А.П., Рычагова А.Г., Верховцева Н.В. Структура микробных комплексов при моделировании полиметаллического загрязнения и ремедиации агродерново-подзолистых почв // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2021. № 1. С. 38–45.
21. Терехова В.А., Швед Л.Г. Изменение морфо-биохимических признаков водных грибов под воздействием тяжелых металлов // Экология. 1994. № 6. С. 77–79.
22. Терехова В.А., Шитиков В.К., Иванова А.Е., Кыдралиева К.А. Оценка экологического риска техногенного загрязнения почвы на основе статистического распределения встречаемости видов микромицетов // Экология. 2017. № 5. С. 339–346.
23. Тимофеев М.А., Терехова В.А., Кожевин П.А. Биотестирование почв при загрязнении кадмием // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17, почвоведение. 2010. № 4. С. 44–47.
24. Филенко О.Ф., Исакова Е.Ф., Черномордина А.В. Особенности действия бихромата калия на генерации и модельные популяции низших ракообразных. Актуальные проблемы водной токсикологии. Борок: Институт биологии внутренних вод РАН, 2004. С. 176–194.
25. ФР 1.39.2007.03222 Биологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. М.: Акварос, 2007. 51 с.
26. ФР.1.31.2020.38716 Биологические методы контроля. Методика измерений биологической активности гуминовых веществ методами фитотестирования “Фитоскан – 2”. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2008. 25 с.
27. ФР.1.39.2006.02506 ПНД Ф 14.1:2:3.13-06 (16.1:2:3:3.10-06) Методика определения токсичности отходов, почв, осадков сточных, поверхностных и грунтовых вод методом биотестирования с использованием равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum* Ehrenberg. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2006. 30 с.
28. ФР.1.39.2007.03221 Биологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости цериодафний. М.: Акварос, 2007. 56 с.
29. ФР.1.39.2007.03223 Биологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей. М.: Акварос, 2007. 41 с.
30. Яковлев А.С., Макаров О.А. Экологическая оценка, экологическое нормирование и рекультивация земель: основные термины и определения // Использование и охрана природных ресурсов в России. 2006. № 3(87). С. 64–70.

31. *Acosta Rodríguez I., Martínez-Juárez V.M., Cárdenas-González J.F., Moctezuma-Zárate M.D.G.* Biosorption of Arsenic(III) from Aqueous Solutions by Modified Fungal Biomass of *Paecilomyces* sp. // *Bioinorganic chemistry and applications*. 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/376780>
32. *Aljahdali M.O., Alhassan A.B.* Ecological risk assessment of heavy metal contamination in mangrove habitats, using biochemical markers and pollution indices: a case study of *Avicennia marina* L. in the Rabigh lagoon, Red Sea // *Saudi J. Biol. Sci.* 2020. V. 27. P. 1174–1184. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.02.004>
33. *Andrews S.S., Karlen D.L., Mitchell J.P.* A comparison of soil quality indexing methods for vegetable production systems in Northern California // *Agric. Ecosyst. Environ.* 2002. V. 90. № 1. P. 25–45. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(01\)00174-8](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(01)00174-8)
34. *Baldrian P.* Effect of heavy metals on saprotrophic soil fungi. *Soil Heavy Metals* // *Soil Biology*. 2010. V. 19. P. 263–281. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-02436-8>
35. *Barman A., Gohain D., Bora U., Tamuli R.* Phospholipases play multiple cellular roles including growth, stress tolerance, sexual development, and virulence in fungi // *Microbiol. Res.* 2018. V. 209. December 2017. P. 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.micres.2017.12.012>
36. *Blagodatskaya E., Kuz'yakov Y.* Active microorganisms in soil: critical review of estimation criteria and approaches // *Soil Biology and Biochemistry*. 2013. V. 67. P. 192–211. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.08.024>
37. *Bondarenko L., Kahru A., Terekhova V., Dzhardimalieva G., Uchanov P., Kydraliev K.* Effects of humic acids on the ecotoxicity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and Fe-ions: Impact of oxidation and aging // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 10. P. 2011. <https://doi.org/10.3390/nano10102011>
38. *Brack W., Altenburger R., Ensenbach U., Moder M., Segne H., Schuurmann G.* Bioassay-directed identification of organic toxicants in river sediment in the industrial region of Bitterfeld- A contribution to Hazard Assessment // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1999. № 37. P. 164–174.
39. *Bradham K.D., Dayton E.A., Basta N.T., Schroder J., Payton M., Lanno R.P.* Effect of soil properties on lead bioavailability and toxicity to earthworms // *Environmental Toxicology and Chemistry: An International J.* 2006. V. 25. № 3. P. 769–775. <https://doi.org/10.1897/04-552R.1>
40. *Bünemann E.K., Bongiorno G., Bai Z., Creamer R.E., De Deyn G., de Goede R., Brussaard L.* Soil quality – A critical review // *Soil Biology and Biochemistry*. 2018. № 120. P. 105–125. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.01.030>
41. *Calonne M., Fontaine J., Debiane D., Laruelle F., Grandmougin-Ferjani A., Lounès-Hadj Sahraoui A.* The arbuscular mycorrhizal *Rhizophagus irregularis* activates storage lipid biosynthesis to cope with the benzo[a]pyrene oxidative stress // *Phytochemistry*. 2014. V. 97. P. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2013.10.014>
42. *Carter M.R., Gregorich E.G., Anderson D.W., Doran J.W., Janzen H.H., Pierce F.J.* Concepts of soil quality and their significance // *Developments in Soil Science*. Elsevier, 1997. P. 1–19.
43. *Chapman P.A.* Decision making framework for sediment assessment developed for the Great Lakes // *Human and Ecological Risk Assessment*. 2005. V. 8. № 7. P. 1641–1655. <https://doi.org/10.1080/20028091057538>
44. *Chapman P.M.* The sediment quality Triad approach to determining pollution-induced degradation // *Sci. Total Environ.* 1990. V. 97. P. 815–825. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(90\)90277-2](https://doi.org/10.1016/0048-9697(90)90277-2)
45. *Chapman P.M., McDonald B.G., Lawrence G.S.* Weight-of-Evidence issues and frameworks for sediment quality (and other) assessments // *Human and Ecological Risk Assessment*. 2002. V. 8. № 7. P. 1489–1515. <https://doi.org/10.1080/20028091057457>
46. *Chodak M., Klimek B., Azarbad H., Jaźwa M.* Functional diversity of soil microbial communities under Scot's pine, Norway spruce, silver birch and mixed boreal forests // *Pedobiologia*. 2015. V. 58. № 2–3. P. 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.pedobi.2015.04.002>
47. *Dagnino A.S., Sforzini A., Dondero F., Fenoglio S., Bona E., Jens J.* A weight-of-evidence approach for the integration of environmental “triad” data to assess ecological risk and biological vulnerability // *Integrated Environmental Assessment and Management*. 2008. V. 4. № 3. P. 314–326.
48. *Davidson D.A.* Soil quality assessment: recent advances and controversies // *Progress in Environmental Science*. 2000. V. 2. P. 342–350.
49. *Doran J.W., Zeiss M.R.* Soil health and sustainability: managing the biotic component of soil quality // *Appl. Soil Ecol.* 2000. V. 15. № 1. P. 3–11.
50. *Drobne D., Jemec A., Pipan Tkalec Z.* In vivo screening to determine hazards of nanoparticles: Nanosized TiO<sub>2</sub> // *Environmental Pollution*. 2009. V. 157. P. 1157–1164. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.10.018>
51. *Edwards P.J.* Soil pollutants and soil animals // *Scientific American* 1969. V. 220. P. 88–99. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0469-88>
52. *Fedoseeva E.V., Tereshina V.M., Danilova O.A., Ianutsevich E.A., Yakimenko O.S., Terekhova V.A.* Effect of humic acid on the composition of osmolytes and lipids in a melanin-containing phytopathogenic fungus *Alternaria alternata* // *Environmental Research*. 2021. V. 193. P. 110395. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110395>
53. *Fox C.J.S.* The effect of five herbicides and the numbers of certain invertebrates on the number of grassland soil // *Canadian J. Plant Science*. 1964. V. 44. № 5. P. 405–409. <https://doi.org/10.4141/cjps64-080>
54. *Grenni P., Caracciolo A.B., Patrolecco L. et al.* A bioassay battery for the ecotoxicity assessment of soils conditioned with two different commercial foaming products // *Ecotoxicology and Environmental Safety*.

2018. V. 148. P. 1067–1077.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.071>
55. Gutiérrez L., Garbisu C., Ciprián E., Becerril J.M., Soto M., Etxebarria J., Epelde L. Application of ecological risk assessment based on a novel TRIAD-tiered approach to contaminated soil surrounding a closed non-sealed landfill // *Sci. Total Environ.* 2015. V. 514. P. 49–59.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.103>
  56. Hagner M., Romantschuk M., Penttinen O.P., Egfors A., Marchand C., Augustsson A. Assessing toxicity of metal contaminated soil from glassworks sites with a battery of biotests // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 613–614. P. 30–38.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.121>
  57. Hartwell S. Demonstration of a toxicological risk ranking method to correlate measures of ambient toxicity and fish community diversity // *Environ. Toxicol. Chem.* 1997. V. 16. № 2. P. 361–371.
  58. Hong Y.K., Yoon D.H., Kim J.W., Chae M.J., Ko B.K., Kim S.C. Ecological risk assessment of heavy metal-contaminated soil using the triad approach // *J. Soils and Sediments.* 2021. V. 21(8). P. 2732–2743.
  59. ISO 11268-2:2012 Soil quality – Effects of pollutants on earthworms – Part 2: Determination of effects on reproduction of *Eisenia fetida* / *Eisenia Andrei*. 2018.
  60. ISO 16072:2002 Soil quality – Laboratory methods for determination of microbial soil respiration. 2016.
  61. ISO 19204:2017 Soil quality – Procedure for site-specific ecological risk assessment of soil contamination (soil quality TRIAD approach) 2017 / Качество почвы. Методика оценки экологического риска локального загрязнения почвы (триадный подход к оценке качества почвы).
  62. ISO Soil quality – Avoidance test for determining the quality of soils and effects of chemicals on behavior – Part 1: Test with earthworms (*Eisenia fetida* and *Eisenia andrei*). ISO 17512-1. International Standardization Organization, Geneva. 2008.
  63. ISO Soil quality – Guidance on the choice and evaluation of bioassays for ecotoxicological characterization of soils and soil materials. ISO 17616. International Standardization Organization, Geneva. 2008.
  64. Jiang X., Chen H., Liao Y., Ye Z., Li M., Klobučar G. Ecotoxicity and genotoxicity of polystyrene microplastics on higher plant *Vicia faba* // *Environ. Pollut.* 2019. V. 250. P. 831–838.
  65. Kahru A., Dubourguier H.-C., Blinova I., Ivask A., Kasemets K. Biotests and Biosensors for Ecotoxicology of Metal Oxide Nanoparticles: A Minireview // *Sensors.* 2008. V. 8. P. 5153–5170.  
<https://doi.org/10.3390/s8085153>
  66. Kammenga J.E., Dallinger R., Donker M.H., Köhler H.-R., Simonsen V., Triebkorn R., Weeks J.M. Biomarkers in terrestrial invertebrates for ecotoxicological soil risk assessment // *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 2000. V. 164. P. 93–147.
  67. Karjalainen A.M., Kilpi-Koski J., Väisänen A.O., Penttinen S., Van Gestel C.A., Penttinen O.P. Ecological risks of an old wood impregnation mill: application of the triad approach // *Integrated Environmental Assessment and Management: An International J.* 2009. V. 5. № 3. P. 379–389.  
[https://doi.org/10.1897/IEAM\\_2008-072.1](https://doi.org/10.1897/IEAM_2008-072.1)
  68. Klimek B.M., Niklińska M., Jaźwa A., Tarasek I., Tekielak Ł., Musielok Ł. Covariation of soil bacteria functional diversity and vegetation diversity along an altitudinal climatic gradient in the Western Carpathians // *Pedobiologia.* 2015. V. 58(2–3). P. 105–112.  
<https://doi.org/10.1016/j.pedobi.2015.04.005>
  69. Klimek B., Sitarz A., Choczyński M., Niklińska M. The effects of heavy metals and total petroleum hydrocarbons on soil bacterial activity and functional diversity in the Upper Silesia industrial region (Poland) // *Water, Air, & Soil Pollution.* 2016. V. 227. № 8. P. 1–9.  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-016-2966-0>
  70. Klimkiewicz-Pawlas A., Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B. Triad-based screening risk assessment of the agricultural area exposed to the long-term PAHs contamination // *Environ. Geochem. Health.* 2019. V. 41. P. 1369–1385. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10653-018-0220-y>
  71. Kydralievа K., Bondarenko L., Terekhova V., Chistyakova N., Patsaeva S., Rabinskiy L., Dzhardimalieva G. Characterization and bioactivity of magnetite-based nanocomposites // *Mater. Today: Proceedings.* 2021. № 34. P. 317–321.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.363>
  72. Lors C., Ponge J.F., Martínez Aldaya M., Damidot D. Comparison of solid and liquid-phase bioassays using ecoscores to assess contaminated soils // *Environ. Pollut.* 2011. V. 159. P. 2974–2981.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.028>
  73. Manzo S., Schiavo S., Aleksy P., Tabaku A. Application of a test battery integrated index for a first screening of the ecotoxicological threat posed by ports and harbors in the southern Adriatic Sea (Italy) // *Environ. Monit. Assess.* 2014. V. 186. № 11. P. 7127–7139. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-014-3915-2>
  74. Niklińska M., Klimek B. Effect of temperature on the respiration rate of forest soil organic layer along an elevation gradient in the Polish Carpathians // *Biology and Fertility of Soils.* 2007. V. 43. № 5. P. 511–518.
  75. Nikolaeva O., Terekhova V. Improvement of laboratory phytotest for the ecological evaluation of soils // *Eurasian Soil Science.* 2017. V. 50. № 9. P. 1105–1114. <https://link.springer.com/article/10.1134/S1064229317090058>
  76. OCSPP 850.4230: Early Seedling Growth Toxicity Test, EPA 712-C-010. US Environmental Protection Agency, Washington, 2012.
  77. OECD Guidelines for the testing of Chemicals 232. Collembolan reproduction test in soil. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, 2009.
  78. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals No. 207. Earthworm, Acute toxicity tests. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, 1984.
  79. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals No. 220. Enchytraeid reproduction test. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, 2004.
  80. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals No. 222. Earthworm reproduction test (*Eisenia fetida* / *Eisenia*

- andrei*). Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, 2004.
81. OECD, Test No. 208: Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals: Section 2. OECD, Paris, 2006.
  82. *Paraszkiewicz K., Bernat P., Długoński J.* Effect of nickel, copper, and zinc on emulsifier production and saturation of cellular fatty acids in the filamentous fungus *Curvularia lunata* // *Int. Biodeterior. Biodegradation*. 2009. V. 63. № 1. P. 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.03.015>
  83. *Paraszkiewicz K., Bernat P., Naliwajski M., Długoński J.* Lipid peroxidation in the fungus *Curvularia lunata* exposed to nickel // *Arch. Microbiol.* 2010. V. 192. № 2. P. 135–141. <https://doi.org/10.1007/s00203-009-0542-3>
  84. *Persoone G., Blahoslav B., Blinova I. et al.* A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters // *Environ Toxicol.* 2003. V. 18. № 6. P. 395–402. <https://doi.org/10.1002/tox.10141>
  85. *Persoone G., Janssen C., Coen W.De.*, New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring. Kluwer, N.Y., 2000.
  86. Phytotoxkit. Seed germination and early growth microbiotest with higher plants. Standard Operational Procedure. Nazareth, Belgium: MicroBioTests Inc., 2004. 24 p.
  87. *Posthuma L., Suter G.W., Traas T.* (Eds.) Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology. Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 2002.
  88. *Prudnikova E.V., Neaman A., Terekhova V.A., Karpuchin M.M., Vorobeichik E.L., Smorkalov I.A., Dovytyarova E.A., Navarro-Villarreal K., Ginocchio R., Peñaloza P.* Root elongation method for the quality assessment of metal-polluted soils: Whole soil or soil-water extract? // *J. Plant Nutrition and Soil Science*. 2020. V. 20. P. 2294–2303. <https://doi.org/10.1007/s42729-020-00295-x>
  89. *Pukalchik M.A., Terekhova V.A., Karpuchin M.M., Vavilova V.M.* Comparison of eluate and direct soil bioassay methods of soil assessment in the case of contamination with heavy metals // *Eurasian Soil Science*. 2019. V. 52. № 4. P. 507–514. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1841-y>
  90. *Pukalchik M., Mercl F., Panova M., Břendová K., Terekhova V., Tlustoš P.* The improvement of multi-contaminated sandy loam soil chemical and biological properties by the biochar, wood ash, and humic substances amendments // *Environmental Pollution*. 2017. V. 229. P. 516–524. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.021>
  91. *Ribé V., Aulenius E., Nehrenheim E., Martell U., Odlare M.* Applying the Triad method in a risk assessment of a former surface treatment and metal industry site // *J. Hazardous Materials*. 2012. V. 207–208. P. 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.120>
  92. *Ritz K., Black H.I., Campbell C.D., Harris J.A., Wood C.* Selecting biological indicators for monitoring soils: a framework for balancing scientific and technical opinion to assist policy development // *Ecol. Indic.* 2009. V. 9. № 6. P. 1212–1221. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2009.02.009>
  93. *Semenzin E., Critto A., Rutgers M., Marcomini A.* Integration of bioavailability, ecology and ecotoxicology by three lines of evidence into ecological risk indexes for contaminated soil assessment // *Sci. Total Environ.* 2008. № 389. P. 71–86. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.08.032>
  94. *Sforzini S., Oliveri L., Chinaglia S., Viarengo A.* Application of Biotests for the Determination of Soil Ecotoxicity after Exposure to Biodegradable Plastics // *Front. Environ. Sci.* 2016. V. 4. P. 68. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00068>
  95. *Staba M., Bernat P., Różalska S., Nykiel J., Długoński J.* Comparative study of metal induced phospholipid modifications in the heavy metal tolerant filamentous fungus *Paecilomyces marquandii* and implications for the fungal membrane integrity // *Acta Biochimica Polonica*. 2013. V. 60. № 4. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.045>
  96. *Spurgeon D.J., Ricketts H., Svendsen C., Morgan A.J., Kille P.* Hierarchical responses of soil invertebrates (earthworms) to toxic metals stress // *Environmental Science and Technology* 2005. V. 39. P. 5327–5334. <https://doi.org/10.1021/es050033k>
  97. *Terekhova V.A., Pukalchik M.A., Yakovlev A.S.* The TRIAD approach to ecological assessment of urban soils // *Eurasian Soil Science*. 2014. V. 47. № 9. P. 952–958. <https://doi.org/10.1134/S1064229314090129>
  98. *Totubaeva N., Tokpaeva Z., Kojobaev K., Usualieva A., Terekhova V.* Ecological assessment of technogenically disturbed soils of the mountain ecosystems of Kyrgyz Republic based on the TRIAD method // *Polish J. Env. studies*, 2022.
  99. *Valko M., Morris H., Cronin M.T.D.* Metals, toxicity and oxidative stress // *Current medicinal chemistry*. 2005. V. 12. № 10. P. 1161–1208. <https://doi.org/10.2174/0929867053764635>
  100. *Van Gestel C.A.M.* Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils // *Science of the Total Environment*. 2008. V. 406. P. 385–395. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.05.050>
  101. *Van Gestel C.A.M.* Soil ecotoxicology: state of the art and future directions. *Advances in Terrestrial Isopod Biology* // *ZooKeys*. 2012. V. 176. P. 275–296. <https://doi.org/10.3897/zookeys.176.2275>
  102. *Van Gestel C.A.M., Léon C.D., Van Straalen N.M.* Evaluation of soil fauna ecotoxicity tests regarding their use in risk assessment // *Soil Ecotoxicology*. CRC Press, Inc., Boca Raton. 1997. P. 291–317.
  103. *Van Straalen N.M.* Peer reviewed: ecotoxicology becomes stress ecology // *Environmental Science & Technology*. 2003. V. 37. № 17. P. 324A–330A. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es0325720>
  104. *Van Straalen N.M., Feder M.E.* Ecological and evolutionary functional genomics-how can it contribute to the risk assessment of chemicals? // *Environmental Science & Technology* 2012. V. 46. P. 3–9. <https://doi.org/10.1021/es2034153>



105. Van Straalen N.M., Janssens T.K.S., Roelofs D. Micro-evolution of toxicant tolerance: from single genes to the genome's tangled bank // *Ecotoxicology* 2011. V. 20. P. 574–579.  
<https://doi.org/10.1007/s10646-011-0631-3>
106. Wiczerzak M., Namieśnik J., Kudlak B. Bioassays as one of the Green Chemistry tools for assessing environmental quality: A review // *Environment International*. 2016. V. 94. P. 341–361.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.05.017>
107. Zhdanova N.N., Vasilevskaya A.I., Artyshkova L.V. et al. Changes in micromycete communities in soil in response to pollution by long-lived radionuclides emitted in the Chernobyl accident // *Mycological Research*. 1994. V. 98. № 7. P. 789–795.  
[https://doi.org/10.1016/S0953-7562\(09\)81057-5](https://doi.org/10.1016/S0953-7562(09)81057-5)

## **Bioassay of Soil Ecotoxicity under Chemical Pollution: Modern Approaches to Integration for the Ecological State (Review)**

**V. A. Terekhova<sup>1, 2, \*</sup>**

<sup>1</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

<sup>2</sup> *Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia*

\*e-mail: vterekhova@gmail.com

The review considers the main directions of the use of biotesting for assessing the environmental risk of pollution: a) predictive, aimed at predicting the possible effects of chemicals and determining the safe levels of their use, and b) diagnostic, which makes it possible to assess the real threat or damage at the moment. The historical stages in the development of ecotoxicology are analyzed. A variety of test systems and methods for assessing ecotoxicity, criteria for the selection of test species in a battery of biotests are characterized. Examples of the use of OMICS technologies, molecular biomarkers, nanoecotoxicology and ecotoxicogenomics in the assessment of soil toxicity are given. In world practice, to compare the results in standard tests, Reference / Standard / Artificial soil is recommended as a reference sample according to the ISO11268 protocol. Attention is focused on the relevance and problems of soil assessment based on the biotic concept of modern environmental control, the advantages and disadvantages of some methods and indices of the ecological state of soils, based on the use of reactions of living organisms to environmental pollution (in particular, the so-called integral indicator of the biological state of soil, functional diversity of the microbiome, state index according to the TRIAD methodology). At the present stage, the interdisciplinary TRIAD methodology, which provides for a complex of chemical, bioindication (*in situ*) and toxicological (*ex situ*) studies, seems to be the best way to integrate the results of biotesting into the overall assessment of soils.

**Keywords:** ecotoxicity, biodiagnostics, biotesting, biosensors, battery of biotests, chemical pollution, bio-availability, forecast, soil assessment, ecological quality, integral indices, TRIAD methodology

---

---

**МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ  
И ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ**

---

---

УДК 631.412

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ  
В ТЕХНОГЕННО ПРЕОБРАЗОВАННЫХ ПОЧВАХ МЕТОДАМИ  
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ,  
XAFS-СПЕКТРОСКОПИИ И XRD ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКЦИИ**

© 2022 г. Д. Л. Пинский<sup>а</sup>, Т. М. Минкина<sup>б, \*</sup>, Т. В. Бауэр<sup>б</sup>, Д. Г. Невидомская<sup>б</sup>, В. А. Шуваева<sup>б</sup>,  
С. С. Манджиева<sup>б</sup>, В. С. Цицуашвили<sup>б</sup>, М. В. Бурачевская<sup>б</sup>, В. А. Чаплыгин<sup>б</sup>, А. В. Барахов<sup>б</sup>,  
А. А. Велигжанин<sup>с</sup>, Р. Д. Светогоров<sup>с</sup>, Е. В. Храмов<sup>с</sup>, А. Д. Иовчева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,  
ул. Институтская, 2, Пушкино, Московская область, 142290 Россия

<sup>б</sup>Южный федеральный университет, ул. Большая Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

<sup>с</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

\*e-mail: [tminkina@mail.ru](mailto:tminkina@mail.ru)

Поступила в редакцию 11.12.2021 г.

После доработки 18.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Изучена трансформация техногенных соединений Cu и Zn в хемоземах (Spolic Technosols) с высокими и очень высокими концентрациями металлов, сформированных на месте природного отстойника промышленных предприятий в пойме р. Северский Донец – главного притока р. Дон (Ростовская область, Россия). Проведено сравнение хемоземов с незагрязненной луговой почвой, расположенной за пределами импактной зоны. Состояние Cu и Zn оценено с использованием трех схем последовательных экстракций: Миллера, Тессье и BCR, а также синхротронных методов рентгеновской порошковой дифракции (XRD) и структурного анализа спектров (XAFS). Показано, что распределение металлов в почве в значительной степени связано с их свойствами: электроотрицательностью, гидролизуемостью и способностью к образованию π-связи. Установлено, что Cu концентрируется в основном в остаточной (>42%) и связанной с органическим веществом (<27%) фракциях. Подвижность Zn в исследуемых почвах больше, чем Cu. Основная его часть (<56%) находится в остаточной и связанной с Fe и Mn оксидами фракциях (<48%), особенно с кристаллическими формами Fe(III). Впервые проведено комбинированное использование трехступенчатой схемы BCR в сочетании с методами XAFS и XRD. Большая часть пиков, присутствующих на дифрактограммах образцов почвы после первой и второй стадий экстрагирования, соответствует аутигенным серосодержащим минералам: вюртциту (ZnS с гексагональной структурой), сфалериту (ZnS с кубической структурой), ковеллину (CuS), борниту (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>). Образец почвы после извлечения окисляемой фракции наиболее насыщен сульфидами, в то время как в образце почвы после извлечения восстанавливаемой фракции доминируют филлосиликаты. Результаты анализа спектроскопии рентгеновского поглощения выявили для высокозагрязненных почв молекулярно-структурные изменения соединений Zn и Cu, показывающие трансформацию металла в различной природной обстановке, что важно для оценки протекторной функции почв.

**Ключевые слова:** формы металлов в почвах, последовательные селективные экстракции, молекулярно-структурные изменения соединений Zn и Cu, методы синхротронного рентгеновского излучения

**DOI:** 10.31857/S0032180X22050070

**ВВЕДЕНИЕ**

Стремительный рост потребления цветных металлов современной промышленностью неизбежно приводит к загрязнению объектов окружающей среды и, главным образом, почв соединениями тяжелых металлов (ТМ) техногенной природы. Их био-

доступность превышает гомеостатический контроль живого организма [36]. Поэтому, поступая в трофические цепи, они становятся потенциально опасными. Некоторые из ТМ, как например, Cu и Zn, являясь важнейшими микроэлементами, в то же время проявляют высокую токсич-

ность по отношению к животным и человеку, и относятся к первому и второму классам опасности.

Металлы и металлоиды играют ключевую роль в функционировании и устойчивости почвенных экосистем. В настоящее время среди ученых и специалистов достигнуто понимание того, что трансформация ТМ почвами, приводящая к образованию различных соединений металлов, является ключевым фактором, регулирующим их поведение и функции в системе почва–растение и, следовательно, возможность вхождения ТМ в трофические цепи [44]. В ненарушенных естественных почвах, возраст которых измеряется от нескольких сотен до нескольких тысяч лет (в зависимости от условий формирования), трансформация ТМ, поступающих из исходных пород, происходит очень медленно [1, 32]. Соотношение соединений металлов в почвах при отсутствии загрязнения является отражением стабильности процессов почвообразования.

Однако в результате научно-технического прогресса концентрации ТМ в окружающей среде и особенно в почвах импактных зон возросли до величин, значительно превышающих допустимые нормы [13]. Трансформация техногенных соединений ТМ в таких почвах сильно ускорена из-за термодинамических дисбалансов, возникающих при осуществлении процессов окисления, карбонизации, осаждения вторичных минералов и других факторов [34, 36].

В связи с этим важно иметь представления о том, как в процессе почвообразования происходила трансформация техногенных соединений металлов в зависимости от свойств почв и особенностей загрязнения.

Для изучения соединений ТМ в загрязненных почвах широко используют метод последовательных селективных экстракций. Экстракционные методы химического анализа, различаясь в деталях, принципиально близки. Эти методы основаны на использовании экстрагентов, переводящих в раствор соединения металлов, предположительно удерживаемые твердофазными компонентами почв за счет разных механизмов и с разной прочностью [28]. Весьма актуальны исследования поглощения ТМ различными почвенными компонентами, такими как органическое вещество, глинистые минералы, Fe–Mn гидроксиды, карбонаты.

При работе с такой сложной полидисперсной гетерогенной системой, как почва, практически все используемые схемы последовательных селективных экстракций имеют весьма серьезные недостатки. К ним относятся недостаточно высокая селективность используемых экстрагентов, особенно при экстрагировании непрочно связанных форм; неполное извлечение ТМ из целевых фаз-носителей; повторная адсорбция и переосаждение [9, 21, 22, 33, 38]. К этому следует доба-

вить, что прочность связи ТМ с поверхностью почвенных частиц, а значит и их экстрагируемость, в большой степени зависят от состава жидкой фазы, свойств металлов и степени заполнения поверхности сорбента (уровня загрязнения) [7, 32]. В ходе последовательного извлечения из почвы загрязняющих веществ происходят неконтролируемые изменения системы в целом, что, безусловно, влияет на результаты исследования [28, 33]. Сложность нахождения форм соединений металлов особенно ярко проявляется в отношении высокодинамичных техногенных почвенных экосистем. Для повышения информативности данных методов их применение сочетают с другими инструментальными методами диагностики [25, 27, 33]. Рентгеновская спектроскопия поглощения на основе синхротронного излучения является в настоящее время одним из наиболее перспективных методов неразрушающей диагностики локальной атомной и электронной структур материалов без дальнего порядка в расположении атомов. Инструментальное обеспечение спектроскопических исследований постоянно совершенствуется. Неуклонно растет число исследований, выполненных с использованием данного метода [23, 40]. Поэтому представляется целесообразным изучение соединений ТМ с использованием методов экстракционного фракционирования и методов спектроскопии рентгеновского поглощения.

Цель работы – изучение состояния катионов Zn и Cu в техногенно преобразованных почвах с использованием методов последовательных селективных экстракций и рентгеновского синхротронного излучения.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Район исследования представляет собой импактную территорию поймы р. Северский Донец – одного из главных притоков р. Дон (Юг России), которая в 1950–1990-х гг. использовалась в качестве бассейна для отвода сточных вод химического завода и представляет собой высохшую старицу оз. Атаманское (48°21'00" N, 40°14'31" E), которая является вторичным источником загрязнения окружающей среды [27]. Для изучения этого района была создана геохимическая сетка из 100 участков мониторинга. Исследуемая площадь составила около 12 га. Отбор почвенных образцов на территории высохшего озера проводили на глубину 0–20 см согласно ГОСТ 28168-89.

Почвы на данной территории сформировались в течение нескольких десятилетий в результате выхода на поверхность загрязненных донных отложений при обмелении и высыхании озера. Исследуемые техногенно трансформированные почвы представляют собой хемоземы (Spolic Technosols). На основе выполненных литохимических опробований на территории высохшего озера было

выбрано два участка мониторинга с высоким (хемозем-1) и аномально высоким (хемозем-2) уровнями антропогенного загрязнения. Хемозем-1 расположен в пределах южной части высохшего оз. Атаманское на левом берегу р. Северский Донец, в 500 м к северу от уреза. Хемозем-2 находится на южной оконечности озера, где, как предполагается, имел место выход трубы, по которой сбрасывались отходы химических предприятий. В качестве фона использовали луговую почву (Mollic Fluvisol) на участке мониторинга, расположенном в 1200 м от озера, в краевой части поймы на правом берегу р. Северский Донец, в 100 м к югу от уреза.

Физические и химические характеристики исследованных почв проанализированы общепринятыми стандартными методами: рН потенциометрическим методом при соотношении почва : вода 1 : 2.5; содержание органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) – титриметрическим методом (бихроматное окисление по Тюрину) [3]; емкость катионного обмена – по методу М.Ш. Шаймухаметова [12]; содержание карбонатов комплексометрическим методом по методу С.А. Кудрина [3]; гранулометрический состав почвы методом пипетки с пирофосфатной подготовкой пробы [2]. Элементный состав почв определен рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре Спектроскан МАКС-GV (Спектрон, Россия).

Существует много схем последовательного фракционирования ТМ в почвах [6–8]. В большинстве случаев используются оригинальные, “авторские” методы экстрагирования ТМ. Наибольшее распространение получил метод Тессье, который к настоящему моменту имеет более 7700 цитирований, а также метод BCR, рекомендованный European Community Bureau of Reference и модифицированный добавлением остаточной фракции [31, 42]. В данной работе использовали метод Тессье и модифицированную схему BCR, а также метод Миллера [26], который позволяет более детально изучить закономерности трансформации ТМ на оксидах Fe и Mn (табл. 1). Концентрации металлов в каждой фракции выражены в абсолютных и относительных единицах измерения, что позволяет оценивать долю Cu и Zn в каждой фракции от общего количества экстрагированных металлов.

Для идентификации фаз, удерживающих  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в техногенно нарушенной почве, использовали сочетание синхротронных методов структурного анализа спектров (XAFS) и рентгеновской порошковой дифракции (XRD) образца после каждой стадии последовательного экстрагирования с использованием международной схемы BCR [40]. Применяли такие неразрушающие методы XAFS как анализ расширенной тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (EXAFS) и

анализ структуры ближнего края спектров поглощения рентгеновских лучей (XANES). Функции радиального парного распределения вокруг атомов металлов были получены с помощью преобразования Фурье  $k$ -взвешенных функций EXAFS в диапазоне волновых чисел фотоэлектронов 2.6–12.5  $\text{\AA}^{-1}$ . В силу ограничений, связанных с чувствительностью экспериментального оборудования для измерения XAFS-спектров, была использована почва с аномально высоким уровнем загрязнения (хемозем-2).

Экспериментальные данные EXAFS и XANES спектров (K-край Zn и Cu – 9659 эВ) были получены на станции “Структурное материаловедение”, расположенной на канале 1.36 Курчатовского центра синхротронного излучения НИЦ “Курчатовский институт”. Источником синхротронного излучения на канале 1.36 служит поворотный магнит с полем 1.7 Тл накопительного кольца “Сибирь-2”. При генерации синхротронного излучения энергия электронного пучка составляет 2.5 ГэВ, средний ток 60–70 мА [15].

Обработка экспериментальных EXAFS спектров в рутинном режиме проводилась Фурье-фильтрацией с последующей подгонкой варьируемых параметров модели локальной атомной структуры с использованием программных комплексов FEFFIT [35] и *Viper*.

Анализ рентгеновской дифракции XRD проводили на станции рентгеноструктурного анализа “Белок/XSA”. Длина волны монохроматического излучения составляла 0.8  $\text{\AA}$  (энергия фотона 15498 эВ). Образец помещали в криопетлю размером 300 мкм. Дифрактограммы регистрировали детектором 2D Rayonix SX165. После удаления фона и нормировки дифрактограмм для всех дифракционных пиков определены относительные интенсивности, углы Брегга и соответствующие им межплоскостные расстояния, а также проведена идентификация пиков с использованием кристаллографических баз данных и выявлены минеральные компоненты, остающиеся в твердых фазах после каждой селективной экстракции. Для каждого образца было получено по три дифрактограммы от разных проб и проведено их сравнение с целью оценки однородности образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Физико-химические характеристики почв.** Анализ физико-химических свойств почв (табл. 2) показал, что в незагрязненной луговой почве отмечается высокое содержание  $C_{\text{орг}}$  ( $4.3 \pm 0.3\%$ ) при нейтральной реакции среды ( $7.5 \pm 0.2$ ). Содержание  $C_{\text{орг}}$  в хемоземах изменяется в диапазоне 2.4–4.4%, значения рН – в пределах 7.7–8.2, то есть имеют слабощелочную реакцию среды. В составе поглощающего комплекса доминирует  $\text{Ca}^{2+}$ .

Таблица 1. Методы последовательных экстракций тяжелых металлов из почв

Авторы	Фракции	Процедуры
Miller et al. (1986)	Водорастворимая	0.5 г почвы + 20 мл H <sub>2</sub> O, перемешивание 16 ч
	Обменная	20 мл 0.5 М Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , перемешивание 16 ч
	Связанная с карбонатами	20 мл 0.44 М CH <sub>3</sub> COOH + 0.1 М Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> перемешивание 8 ч
	Связанная с оксидами Mn	20 мл 0.1 М NH <sub>2</sub> OH·HCl + 0.1 М HNO <sub>3</sub> , 30 мин
	Связанная с органическим веществом	20 мл 0.1 М K <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 24 ч
	Связанная с аморфными оксидами Fe	20 мл 0.175 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.1 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (темнота) 4 ч
	Связанная с кристаллическими оксидами Fe	25 мл (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.1 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 85°C, ультрафиолетовое облучение, 3 ч
Tessier et al. (1979)	Обменная	1 М MgCl <sub>2</sub> (pH 7.0) при постоянном перемешивании (1 ч) (почва : раствор 1 : 8)
	Связанная с карбонатами	1 М NaCH <sub>3</sub> COO, pH 5.0 (CH <sub>3</sub> COOH) экстрагировать при комнатной температуре 5 ч (почва : раствор 1 : 8)
	Связанная с Fe–Mn оксидами	0.04 М NH <sub>2</sub> OH·HCl в 25% CH <sub>3</sub> COOH при температуре 96 ± 3°C, 8 ч с перемешиванием (почва : раствор 1 : 20)
	Связанная с органическим веществом	0.02 М HNO <sub>3</sub> и 5 мл 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , доведенная до pH 2 HNO <sub>3</sub> , смесь нагревать до 85 ± 2°C в течение 3 ч время от времени перемешивая. После охлаждения 3.2 М NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO в 20% (v/v) HNO <sub>3</sub> добавить и перемешивать постоянно в течение 30 мин (почва : раствор 1 : 20)
Модифицированная BCR (Pueyo et al., 2008)	Остаточная	HF + HClO <sub>4</sub> , затем концентрированную HNO <sub>3</sub> после выпаривания (почва : раствор 1 : 25)
	Кислоторастворимая (обменная и слабо растворимая в кислоте фракция, первая стадия)	0.11 М CH <sub>3</sub> COOH раствор встряхивать 16 ч (почва : раствор 1 : 40)
	Восстанавливаемая (связанная с гидроксидами и оксидами Fe и Mn, вторая стадия)	0.5 М NH <sub>2</sub> OH·HCl встряхивать 16 ч, pH 2 при подкислении реагента добавлением 2.5% (v/v) раствора HNO <sub>3</sub> (почва : раствор 1 : 40)
	Окисляемая (связанная с органическим веществом, третья стадия)	8.8 М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> при нагревании (1 ч при 85 ± 2°C) до испарения почти досуха, затем 50 мл 1 М NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO, pH 2, подкисление этого реагента добавлением 2.5% (v/v) раствора HNO <sub>3</sub> (почва : раствор 1 : 70)
	Остаточная (после третьей стадии)	Царскую водку (HCl (37%) и HNO <sub>3</sub> (70%)) добавить после выпаривания (почва : раствор 1 : 9)

**Таблица 2.** Основные физико-химические свойства изученных почв

Почва	Уровень загрязнения	pH <sub>водн</sub>	Физическая глина (<0.01 мм), %	Ил (<0.001 мм), %	C <sub>орг</sub> , %	Обменные катионы, смоль(+)/кг		Cu	Zn
						Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>		
Луговая	Фон	7.5 ± 0.2	55.8 ± 2.4	32.0 ± 1.9	4.3 ± 0.3	4.6 ± 0.2	31.8 ± 2.6	37 ± 2	110 ± 5
Хемозем-1	Высокий	8.2 ± 0.2	48.4 ± 2.6	26.0 ± 0.4	2.4 ± 0.1	23.7 ± 1.2	3.8 ± 0.1	526 ± 21	2369 ± 68
Хемозем-2	Ано-мально высокий	7.7 ± 0.1	52.1 ± 3.8	33.0 ± 2.6	4.4 ± 0.2	35.2 ± 1.7	5.3 ± 0.3	147 ± 9	62032 ± 597

Гранулометрический состав исследуемых почв тяжелосуглинистый. Содержание частиц физической глины (<0.01 мм) составляет 48.4–52.1%; ила (<0.001 мм) 26.0–33.0%. В луговой почве отмечается близкое содержание данных фракций. Валовое содержание ТМ в почвах выбранных площадок мониторинга сильно различается и значительно превышает предельно допустимые концентрации исследуемых элементов по СанПиН 2.1.3684-21. При этом Zn является основным загрязняющим элементом в исследуемых почвах. Концентрация его в хемоземе-2 составляет более 6.2% по массе.

**Оценка состояния Cu и Zn в хемоземах по результатам фракционирования.** Данные перераспределения экзогенных Cu и Zn между фракциями, выделенными с использованием различных методов, представлены в табл. 3.

Для выявления общих закономерностей перераспределения металлов между фракциями в хемоземах проводили сопоставление результатов нахождения металлов во фракциях, полученных при использовании разных схем фракционирования, и их сравнение с луговой почвой. Установлено, что содержание металлов во всех фракциях луговой почвы, кроме остаточной (до 61 и 85% от суммы фракций), очень низкое и характерно для всех используемых схем фракционирования. Низкая подвижность и доминирование Zn и Cu в остаточной фракции подтверждает отсутствие в данной почве существенного количества металлов техногенного происхождения.

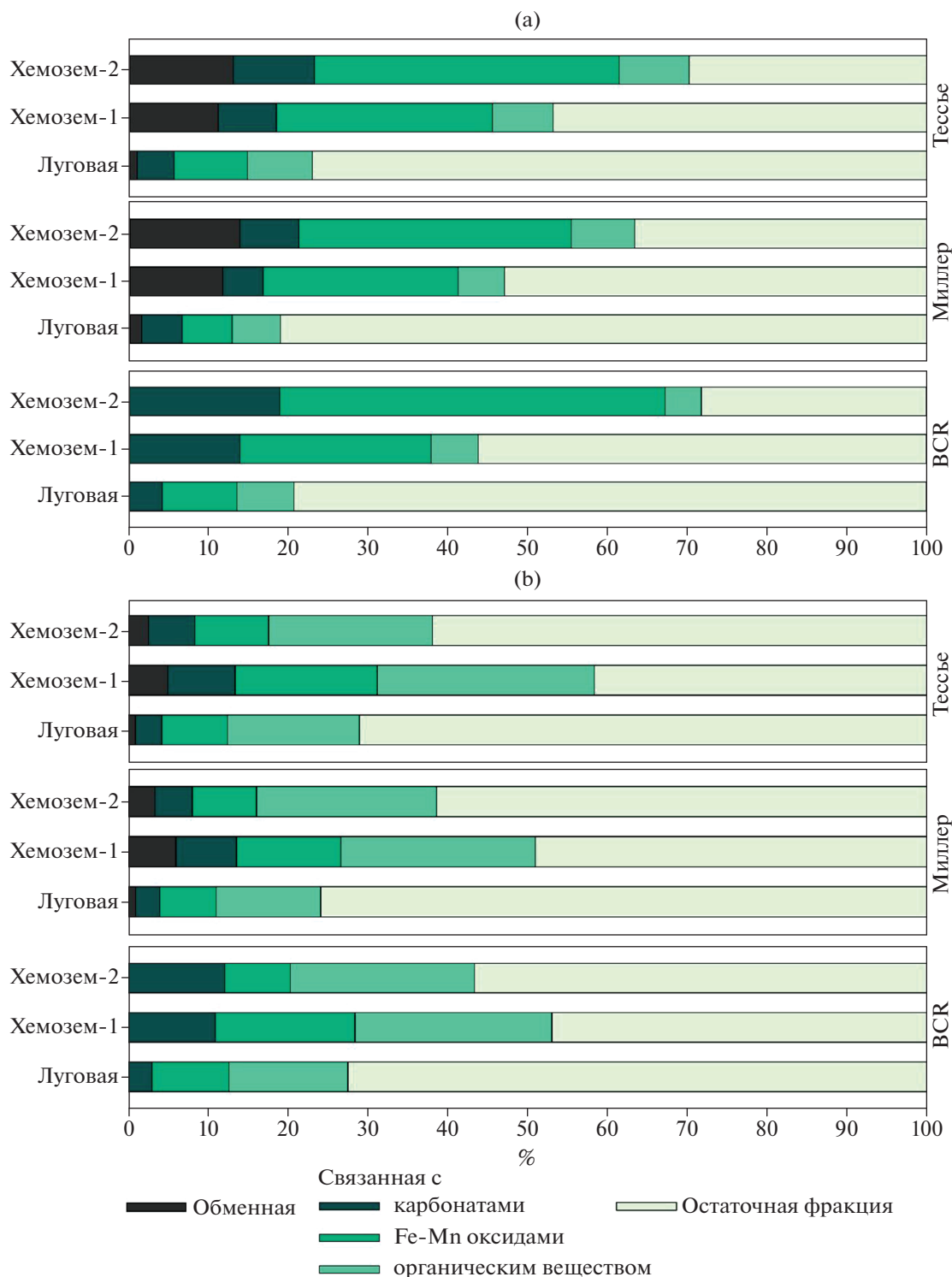
В хемоземах накопление Cu и Zn во всех фракциях выше, чем в луговой почве. Особенно заметные различия наблюдаются во фракциях, связанных с органическим веществом и полуторными оксидами Fe и Mn. Основные различия в результатах фракционирования ТМ в хемоземах, полученные с использованием разных методов, заключаются в разной экстрагирующей способности применяемых реагентов. Из рассматриваемых методов схема Миллера отличается от остальных использованием более “слабых” экстрагентов при выделении ТМ, связанных с органическим веществом и оксидами Fe и Mn. В связи с этим содержа-

ние металлов в данных фракциях по схемам Тессье и BCR несколько больше, чем при применении схемы Миллера (рис. 1). В то же время использование схемы Миллера выявило роль аморфных и кристаллических оксидов Fe в удерживании металлов в хемоземах. При взаимодействии с Zn кристаллические оксиды Fe проявляют большее сродство к данному элементу, чем аморфные, что обусловлено давностью загрязнения исследуемой территории, поскольку кристаллизация оксидов Fe в почве происходит достаточно длительное время [14].

Данные для фракций, связанных с оксидами Mn и Fe в схеме Миллера, просуммировали и рассматривали как единое целое. При таком подходе оказывается, что процентное содержание Cu и Zn во фракциях, связанных с оксидами Fe и Mn в схеме Миллера, незначительно отличается от величин, найденных по схемам Тессье и BCR и однонаправленно изменяется в зависимости от суммы фракций в хемоземах. Так, доля Cu во фракциях, связанных с оксидами Fe и Mn, по схеме Миллера, Тессье и BCR в хемоземе-1 составляет 13.05, 17.6 и 17.4% соответственно; в хемоземе-2 – 8.02, 9.2 и 8.2%. Доля Zn во фракциях, связанных с оксидами Fe и Mn, по схеме Миллера, Тессье и BCR в хемоземе-1 составляет 24.4, 27.0 и 24.0% соответственно; в хемоземе-2 – 34.1, 38.1 и 48.3% (рис. 1). Меньше всего металлов переходит в водорастворимую фракцию – ≤0.3% Cu и ≤2.2% Zn, а больше всего – в остаточную и связанную с оксидами Fe и Mn и органическим веществом. Доля Cu во фракциях, экстрагированных из загрязненных почв, увеличивается в ряду: водорастворимая ≪ обменная < связанная с карбонатами < связанная с оксидами Fe и Mn в разных формах < связанная с органическим веществом ≪ остаточная. Исключение составляют водорастворимая и остаточная фракции. В водорастворимых фракциях содержание Cu различается незначительно. В остаточной фракции хемозема-2 доля Cu больше, чем в соответствующей фракции хемозема-1. Следовательно, Cu в хемоземе-1 в целом удерживается фазами-носителями менее прочно, чем в хемоземе-2.

Таблица 3. Фракционный состав Cu, Zn в луговой почве и хемоземах в пойме р. Северский Донец, мг/кг

Почва	Me- талл	Фракция									
		водораст- воримая	обменная	связанная с карбона- тами	связанная с Mn оксидами	связанная с аморфными оксидами Fe	связанная с кристал- лическими оксидами Fe	связанная с оксидами Fe—Mn	связанная с органическим веществом	остаточная	
Метод Миллера											
Луговая	Cu	0.0 ± 0.0	0.4 ± 0.02	1.2 ± 0.1	0.4 ± 0.05	0.8 ± 0.1	1.6 ± 0.2	—	5.2 ± 0.6	30.2 ± 1.7	
	Zn	0.02 ± 0.0	1.7 ± 0.2	5.8 ± 0.7	1.1 ± 0.1	2.4 ± 0.2	3.6 ± 0.3	—	6.8 ± 0.8	92.0 ± 7.0	
Хемозем-1	Cu	1.2 ± 0.1	30.4 ± 1.5	39.6 ± 2.2	3.4 ± 0.2	27.9 ± 1.8	37.1 ± 2.6	—	127.2 ± 10.6	257.2 ± 17.8	
	Zn	13.8 ± 0.7	260.8 ± 21.6	118.5 ± 13.2	16.8 ± 1.1	193.4 ± 12.8	363.7 ± 28.1	—	136.8 ± 14.6	1246.4 ± 68.3	
Хемозем-2	Cu	0.4 ± 0.03	4.6 ± 0.3	6.8 ± 0.3	1.6 ± 0.1	3.3 ± 0.2	6.8 ± 0.7	—	32.8 ± 2.4	89.6 ± 6.5	
	Zn	1365 ± 57	7232 ± 346	4587 ± 179	1213 ± 53	7096 ± 411	12846 ± 764	—	4943 ± 178	22767 ± 1013	
Метод Тессе											
Луговая	Cu	—	0.4 ± 0.1	1.2 ± 0.2	—	—	—	3.0 ± 0.2	6.0 ± 0.7	25.9 ± 1.8	
	Zn	—	1.0 ± 0.1	4.7 ± 0.5	—	—	—	9.2 ± 0.6	8.2 ± 1.1	77.5 ± 9.6	
Хемозем-1	Cu	—	26.9 ± 3.2	43.8 ± 2.7	—	—	—	92.9 ± 12.3	141.6 ± 11.6	217.8 ± 15.9	
	Zn	—	264.9 ± 17.8	173.6 ± 9.3	—	—	—	642.4 ± 32.7	180.2 ± 15.3	1116.9 ± 48.3	
Хемозем-2	Cu	—	3.9 ± 0.4	8.3 ± 0.6	—	—	—	13.2 ± 0.9	29.2 ± 2.1	88.3 ± 7.3	
	Zn	—	8070 ± 263	6350 ± 198	—	—	—	23653 ± 1624	5446 ± 217	18559 ± 903	
Метод BCR											
Луговая	Cu	—	—	1.2 ± 0.1	—	—	—	3.7 ± 0.2	5.7 ± 0.7	27.8 ± 3.6	
	Zn	—	—	4.3 ± 0.5	—	—	—	9.6 ± 1.1	7.3 ± 0.5	81.5 ± 9.7	
Хемозем-1	Cu	—	—	56.9 ± 6.7	—	—	—	89.6 ± 5.9	126.3 ± 13.8	241.2 ± 22.7	
	Zn	—	—	327.4 ± 26.3	—	—	—	564.8 ± 27.6	139.1 ± 11.9	1325.7 ± 89.4	
Хемозем-2	Cu	—	—	18.0 ± 0.9	—	—	—	12.0 ± 1.0	33.8 ± 3.7	83.1 ± 9.1	
	Zn	—	—	11 720 ± 106	—	—	—	29954 ± 2356	2794 ± 146	17559 ± 1491	



**Рис. 1.** Фракционный состав соединений Cu (a) и Zn (b), выявленный по методам Миллера, Тессье и BCR в луговой почве и хемоземах, % от суммы фракций.

Значительная часть металла перераспределяется между другими менее устойчивыми фазами-носителями. Большая доля Cu, связанная с остаточной фракцией хемозема-2, по сравнению с хемоземом-1, подтверждает эту закономерность.

Доля Zn во фракциях увеличивается для хемозема-1 в ряду: водорастворимая  $\ll$  связанная с органическим веществом  $<$  связанная с карбонатами  $\leq$  обменная  $<$  связанная с оксидами Fe и Mn в разных формах  $<$  остаточная; для хемозема-2: во-



дорастворимая < связанная с органическим веществом < связанная с карбонатами ≤ обменная < остаточная < связанная с оксидами Fe и Mn в разных формах. Изменение порядка распределения Zn в экстрагируемых фракциях по сравнению с Cu свидетельствует, прежде всего, об изменении характера взаимодействия поглощенных металлов с фазами-носителями, что связано с изменением химического состава этих фракций, а также с индивидуальными свойствами металлов. Содержание Cu в хемоземе-1 в 3.5 раза больше, чем в хемоземе-2, а Zn в 26 раз меньше. Помимо того, что исследуемые металлы, в основном, концентрируются в остаточной фракции, значительное количество меди концентрируется также во фракции, связанной с органическим веществом почвы (25.3%), тогда как Zn в большей степени концентрируется во фракции, связанной с оксидами Fe и Mn [11].

Доля Cu в остаточной фракции луговой почвы составляет 84.9%, в остальных фракциях – 15.1%. Из них во фракции, связанной с органическим веществом – 10.1%. Это меньше, чем в хемоземах, но значительно больше, чем во фракциях, экстрагированных из карбонатов и оксидов Fe и Mn. Цинк распределяется в фоновой почве более равномерно. Наибольшее количество Zn экстрагируется из остаточной фракции (61.3%), в остальных фракциях – 38.7%. Из них во фракции, связанной с оксидами Fe и Mn – 16.7%. Порядок распределения Cu в фоновой почве такой же как в хемоземах-1 и 2, а Zn такой же как в хемоземе-1. Таким образом, и в загрязненных, и в фоновой почвах Cu сорбируется значительно прочнее, чем Zn. Следовательно, Zn обладает большей подвижностью, миграционной способностью и доступностью растениям. Важную роль в поглощении Cu хемоземами играет органическое вещество почв (до 27% от суммы фракций), содержание которого обусловлено физико-химическими, биологическими и экологическими условиями, ограничивающими скорость его деструкции [5]. Zn интенсивнее накапливается в Fe–Mn(гидр)оксидах (до 48%), что согласуется с данными многих исследователей [17, 38].

Индивидуальные свойства Cu и Zn оказывают существенное влияние на характер взаимодействия с почвами и, следовательно, на фракционный состав этих металлов [10]. Существуют разные подходы к объяснению этого явления. Некоторые исследователи связывают это с гидролитическими свойствами металлов. Так, первая константа гидролиза Cu ( $pK_1 \sim 7.3-8.0$ ) больше, чем первая константа гидролиза Zn ( $pK_1 \sim 9.0-9.4$ ). Следовательно, ионы  $Cu^{2+}$  будут более прочно сорбироваться почвой, чем  $Zn^{2+}$  [9]. Кроме того, в почвах с высоким pH преобладают частично гидролизованные формы металлов ( $MOH^+$ ), которые сорбируются

почвами в больших количествах, чем двухвалентные катионы [19]. Этот механизм также играет важную роль в поглощении ТМ, особенно щелочными почвами.

Эванс [16] связывал сродство почв к металлам с их электроотрицательностью. Так как электроотрицательность Cu больше, чем Zn ( $2 > 1.6$  соответственно), то сорбция Cu почвами предпочтительней, чем Zn. Макбрайд [24] считал, что, электроотрицательность является важным фактором, определяющим способность ТМ к хемосорбции и предложил порядок размещения элементов по этому показателю:  $Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr$ . Мисоно с соавт. [29] предложили использовать двухпараметрическую шкалу для оценки кислотности ионов металлов по Льюису. Один параметр связан с электроотрицательностью, другой, рассчитываемый, исходя из заряда иона и ионного радиуса, характеризует “мягкость связи”, то есть способность к образованию ковалентной  $\pi$ -связи. Для Cu он больше, чем для Zn, и потому сродство почвы к Cu больше, чем к Zn [36].

Стабилизация ТМ в кристаллических решетках глинистых минералов и обратный процесс их высвобождения протекают достаточно медленно вследствие сложного многостадийного механизма этого процесса. Поэтому за 60 лет, в течение которых исследуемые почвы подвергались загрязнению, произошло накопление Cu и Zn в остаточных фракциях исследуемых почв. В то же время с ростом общей концентрации металла в почве отмечается тенденция к уменьшению доли остаточной фракции с 57–62 до 42–49% для Cu и 47–56 до 37–28% для Zn. Одновременно с этим происходит увеличение доли более подвижных и термодинамически менее устойчивых фракций (обменной, связанной с карбонатами). Во всех случаях подвижность Zn выше, чем Cu. Подобные закономерности были отмечены в работах [7, 18], где сообщалось об относительно высокой подвижности Zn в техногенно-нарушенных почвах, что делает его более мобильным, чем Cu. Однако, следует отметить, что несмотря на аномально высокий уровень валового содержания Zn в исследуемых почвах ( $>62000$  мг/кг), относительное содержание Zn в обменной и связанной с карбонатами фракциях невысокое (14–19% в зависимости от используемого метода фракционирования). Этому способствуют высокое содержание органического вещества, слабощелочная реакция среды, преобладание высокодисперсных илистых и мелкопылеватых фракций в исследуемых почвах (табл. 1) и отсутствие постоянно действующего источника загрязнения.

Таким образом, закономерности формирования фракционного состава Cu и Zn в гидрогенных техногенно-трансформированных почвах, полученные с использованием разных схем по-

следовательного фракционирования, позволяют выявить общие и специфические особенности в распределении металлов между фракциями в хемоземах, связанные как со свойствами почв, характером загрязнения, так и с индивидуальными свойствами металлов. При повышении уровня загрязнения доля ТМ в остаточной фракции уменьшается и возрастает их доля в более подвижных соединениях. При этом доля Zn в более подвижных первых фракциях всегда выше, чем Cu. Это в значительной мере связано с различиями данных элементов в гидролиземости, электроотрицательности и “мягкости связи” (по Мисоно). Аккумуляция Cu и Zn в остаточной фракции фоновой почвы свидетельствует о том, что большая часть металлов прочно закреплена в кристаллических решетках алюмосиликатов.

**Оценка состояния Cu и Zn в хемоземах по результатам XRD.** Получены синхротронные рентгенодифрактограммы для образца хемозема-2 после каждой стадии последовательного экстрагирования по методу BCR (табл. 4). Наибольшие различия в интенсивности отдельных максимумов обнаружены при сопоставлении дифрактограмм образца почвы после первого этапа экстрагирования – удаления кислоторастворимых форм. На дифрактограммах образцов почвы после второго этапа экстрагирования были выявлены вариации интенсивностей отдельных максимумов. Образец почвы после проведения третьей стадии оказался наиболее однородным по составу минеральных кристаллических фаз, на что указывает практически полное совпадение дифрактограмм всех трех повторностей.

Одним из доминирующих компонентов в образцах почвы после всех стадий фракционирования является кварц. Большая часть пиков, присутствующих на дифрактограммах образцов почвы после первой и второй стадий, соответствуют аутигенным серосодержащим минералам: вюрциту (ZnS с гексагональной структурой), сфалериту (ZnS с кубической структурой), ковеллину (CuS), борниту ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ). Почва после первой стадии экстрагирования наиболее насыщена сульфидами, в то время как в остатке почвы после второго этапа доминируют филлосиликаты. Монтмориллонит в образцах определяется предположительно после всех этапов фракционирования. То же самое можно сказать об редко встречающемся ангидрите и волластоните. Следует отметить, что положение и интенсивности пиков зависят от многих факторов, в том числе от состояния минеральных компонентов в образце. Очевидно, химическая обработка почвы в ходе последовательных селективных экстракций, направленная на извлечение определенных компонентов, существенным образом отражается на состоянии кристаллитов в остатке. Специфическое взаимодействие экстрагентов с минеральными и органиче-

скими компонентами почв оказывает сильное неконтролируемое влияние на состояние минеральных компонентов в образце и образца в целом. Возможно, именно с этим связаны вариации интенсивностей отдельных максимумов на дифрактограммах [4]. Положение отдельных компонентов в спектрах XRD может быть также следствием этих процессов.

**Оценка состояния Cu и Zn в хемоземах по результатам XAFS-спектроскопии.** Чувствительность предкраевой области спектров поглощения (XANES) к геометрии связей может быть использована для предварительного качественного анализа окружения Cu и Zn в образцах почвы после каждой из трех стадий последовательного экстрагирования. Тип атомов, входящих в ближайшее окружение атомов Cu в образцах хемозема после применения последовательного экстрагирования, определен по предкраевой области Cu K-края спектров XANES (рис. 2а). В качестве эталонных были использованы несколько медьсодержащих соединений, в которых ближайшие координационные сферы атомов Cu образованы атомами кислорода ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{CuCO}_3$  и  $\text{CuSO}_4$ ), а также атомами серы ( $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ). В  $\text{CuSO}_4$  металл координирован четырьмя атомами кислорода с двумя короткими и двумя длинными связями Cu–O (1.91 и 2.05 Å), следующая координационная сфера имеет радиус 2.37 Å и содержит еще два атома кислорода. В  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  медь также находится в тетраэдрическом кислородном окружении и длины связей Cu–O варьируются от 1.90 до 2.05 Å. В  $\text{Cu}_2\text{S}$  атомы Cu координированы тремя атомами серы, а ближайшее расстояние Cu–S составляет 2.29 Å. В  $\text{CuS}$  радиус первой координационной сферы, образованной тремя атомами серы, равен 2.17 Å. Значительная разница в положении края поглощения и величин основных особенностей спектра в образцах с Cu–S и Cu–O связями позволяет надежно различать эти типы окружения Cu в образцах почвы после применения последовательных селективных экстракций.

Спектры Cu K-края XANES образцов хемозема после первого и второго этапов фракционирования имеют вид, очень близкий к спектрам медьсодержащих соединений с серой ( $\text{CuS}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), что является свидетельством наличия большого количества связей Cu–S. Дополнительным подтверждением служит характер радиального распределения атомов, о котором можно судить по FT EXAFS спектрам (рис. 2б). Спектр Cu K-края XANES образца после третьего этапа имеет явно выраженный максимум, который характерен для спектров стандартов с кислородным окружением Cu. Преобладание связей Cu–O во фракции после третьего этапа демонстрирует схожее положение края поглощения с референсными соединениями.

**Таблица 4.** Углы ( $2\theta$ ), межплоскостные расстояния ( $d$ ) и интенсивности дифракционных рефлексов ( $I$ ) на рентгенограммах трех почвенных фракций

Угол $2\theta$ , град	$d$	Интенсивность, $I$ , отн. ед.			Минералы
		почва после первой стадии экстрагирования	почва после второй стадии экстрагирования	почва после третьего экстрагирования	
9.75	4.72219	—	—	0.14	—
10.32	4.46202	0.28	0.31	0.17	Монтмориллонит
10.82	4.2564	0.44	0.29	0.23	Кварц
12.22	3.7703	0.10	—	—	Гипс
12.91	3.56958	0.15	0.06	—	—
13.15	3.50471	0.03	—	0.04	—
13.79	3.34278	1.00	1.00	1.00	Кварц
14.40	3.20188	—	0	0.10	—
14.76	3.1242	0.49	0.46	—	Вюртцит
15.15	3.04423	0.57	—	—	Гипс/Вюртцит
15.60	2.95693	—	—	0.07	—
16.10	2.86568	0.08	—	—	Гипс
16.63	2.77496	0.31	0.13	0	Вюртцит
17.18	2.68676	0.03	—	—	Гипс
18.00	2.565	0.15	0.21	0.16	Монтмориллонит
18.57	2.48722	0.10	—	—	—
18.81	2.45577	0.13	0.14	0.12	Кварц
19.34	2.38908	0.05	0.06	0.05	—
19.74	2.34114	0.10	0.06	—	—
20.27	2.28054	0.15	0.08	0.09	Кварц
20.68	2.2358	0.05	0.05	0.07	Кварц
21.74	2.12801	0.13	0.10	0.09	Кварц
22.17	2.08723	0.10	—	—	—
23.37	1.98144	0.08	0.07	0.06	Кварц
23.71	1.95342	0.13	—	—	Вюртцит
24.24	1.91133	0.37	0.28	0	Вюртцит
24.70	1.87627	0.21	—	—	Вюртцит
25.50	1.81834	0.20	0.17	0.17	Кварц
25.98	1.7853	0.07	—	—	—
27.02	1.71779	0.19	0.08	—	—
27.79	1.67109	0.12	0.12	0.08	Кварц
28.50	1.63029	0.26	0.25	—	Вюртцит
29.00	1.60277	0.13	—	—	—
30.19	1.54098	0.16	0.17	0.14	Кварц
30.58	1.52179	0.08	—	—	—
31.00	1.50166	0.17	0.17	0.08	Монтмориллонит
32.06	1.45325	0.03	0.04	0.03	—
32.83	1.42007	0.08	0.03	—	—
33.96	1.37414	0.18	0.18	0.17	Кварц
34.55	1.35138	0.09	0.07	—	—
36.09	1.29551	0.06	0.06	—	—
36.29	1.28861	0.07	0.08	0.07	Кварц
37.27	1.25588	0.07	0.08	0.07	Кварц
37.70	1.24207	0.09	0.09	—	—
38.14	1.22826	0.06	0.06	0.04	Кварц
39.10	1.19924	0.08	0.08	0.07	Кварц
39.69	1.18212	0.07	0.07	0.07	Кварц
40.73	1.15317	0.05	0.03	0.03	—
42.60	1.10475	0.06	0.07	—	—
43.55	1.08179	0.07	0.06	0.05	—

**Таблица 5.** Результаты моделирования экспериментальных спектров XANES К-края Cu и Zn в образцах хемозема после каждой стадии последовательного экстрагирования методом BCR и спектров эталонных соединений, % от общей доли медьсодержащих соединений в образце

XANES К-края Cu, Zn	После первой стадии	После второй стадии	После третьей стадии
CuSO <sub>4</sub>	4	0	12
CuCO <sub>3</sub>	0	0	50
Cu <sub>2</sub> S	86	100	33
CuS	0	0	0
CuCl <sub>2</sub>	10	0	0
ZnSO <sub>4</sub>	65	0	25
ZnO	0	50	18
ZnS	35	50	57

Путем подгонки спектров исследованных образцов хемозема линейной комбинацией спектров эталонных соединений дана оценка вклада различных веществ (табл. 5) в данные фракции. Результаты свидетельствуют, что в образцах после первого этапа характерно преобладание Cu<sub>2</sub>S и CuCO<sub>3</sub>, однако здесь имеются небольшие примеси CuSO<sub>4</sub> и CuCl<sub>2</sub>. Спектры образцов почвы после второго этапа с высокой точностью совпадают со спектрами Cu<sub>2</sub>S. Для образца почвы после третьего этапа характерно высокое содержание CuCO<sub>3</sub> (50% от вклада всех соединений Cu), также Cu<sub>2</sub>S (30% от вклада всех соединений Cu) и наличие незначительных примесей CuSO<sub>4</sub> (12% от вклада всех соединений Cu).

На рис. 2с представлены Zn К-края, XANES спектры для образцов почвы после различных этапов экстрагирования в сравнении с эталонными соединениями: ZnSO<sub>4</sub>, вюртцитом (ZnS) и цинкитом (ZnO). Спектры для референсных Zn-содержащих соединений с известной структурой с Zn–S (ZnS) и Zn–O связями (ZnO и ZnSO<sub>4</sub>) показывают значительную разницу в положении края поглощения, что позволяет различить типы окружения Zn в образцах хемозема.

Спектры Zn К-края, XANES образца почвы после третьего этапа экстракции демонстрируют сходство с референсными спектрами, в которых Zn координирован кислородом (ZnO, ZnSO<sub>4</sub>), где главный пик поглощения находится около 9670 эВ. Спектры XANES образцов почвы после первых двух этапов близки к спектру, ZnS, где главная особенность поглощения находится около 9665 эВ. Однако он также содержит более высокоэнергетические варианты, указывая на возможность смешанных Zn–S и Zn–O связей в образцах хемозема.

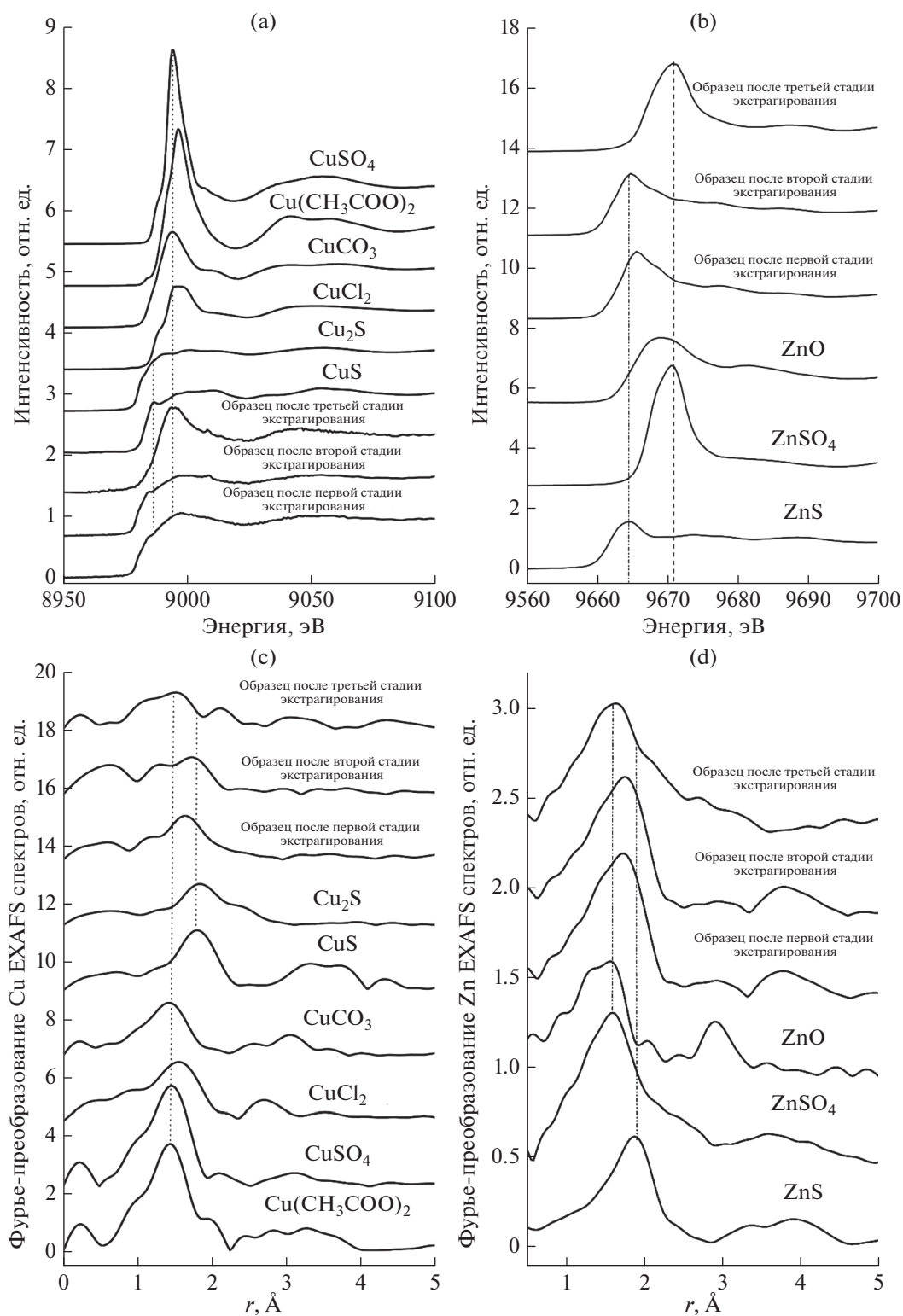
Так же, как XANES, Фурье-трансформанты (FT) EXAFS спектров К-края Zn для образцов выделенных фракций демонстрируют явные различия, свидетельствующие о том, что формы металла в этих образцах различны. Образец после третьего этапа фракционирования имеет большее сходство

с аналогичным спектром ZnSO<sub>4</sub>, что подтверждают результаты анализа ближней структуры спектров поглощения. Отсутствие пика, соответствующего второй координационной сфере (Zn–Zn), указывает на то, что ZnO не является преобладающей компонентой образца. В образцах почвы после первого и второго этапов экстракции основные пики на FT EXAFS спектрах сдвинуты в область больших значений R (рис. 2d), что указывает на возможность наличия связей Zn–S в этом образце и находится в согласии с результатами анализа XANES.

Исходя из предположения о том, что образцы хемозема после фракционирования содержат фазы Zn–S и Zn–O, были проведены более точные количественные оценки путем подгонки около-краевой области спектров почвенных соединений линейной комбинацией спектров эталонных соединений. Результаты показали, что основные различия между фракциями связаны с соотношением содержания ZnSO<sub>4</sub> и ZnO. Сульфат цинка (ZnSO<sub>4</sub>) является основным компонентом (65%) во фракции после первого этапа, что согласуется с преобладанием связи Zn–O в первой оболочке, определенной по данным EXAFS.

Высокий уровень согласия между линейными комбинированными спектрами и экспериментальными спектрами образцов исследуемых фракций почвы показывает, что ZnS присутствует в заметных количествах во всех образцах. В то же время почва после второго и третьего этапов содержат связи Zn–S 57 и 50%, соответственно, в виде минерального вюртцита (ZnS). Согласно результатам, полученным для верхнего горизонта сильно загрязненных почв в Пальтертоне (США), доминирующее закрепление Zn происходило в форме сульфида-сфалерита (ZnS) [33].

Моделирование экспериментальных спектров К-края Zn XANES в образцах хемозема после второго и третьего этапов экстракции почвы установило присутствие ZnO. Отмечается, что при загрязнении почвы цинкитом (ZnO), минерал трансформируется и преимущественно входит в



**Рис. 2.** Экспериментальные XANES спектры К-края Cu (a) и Zn (b), а также Фурье-преобразование Cu (c) и Zn (d) EXAFS спектров исследуемых образцов хемозема после каждой стадии последовательного экстрагирования по схеме BCR и стандартных Cu- и Zn-содержащих соединений соответственно.

состав Zn-содержащих триоктаэдрических структур [43].

Применение линейной комбинации спектров XANES и EXAFS после каждой стадии фракционирования Zn и Cu из сильнозагрязненного хемозема позволило значительно улучшить идентификацию специфической формы металлов, определяемой по электронной и молекулярной структуре. Методом EXAFS установлена возможность гетеровалентного изоморфного замещения ионов  $Al^{3+}$  в октаэдрических позициях глинистых минералов катионами  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  [28, 37].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности трансформации Cu и Zn в луговой и техногенно-преобразованных гидроморфных почвах (хемоземах) импактной зоны отстойника сточных вод. Исследование Cu и Zn методами последовательных селективных экстракций показало, что распределение их по фракциям определяется составом и свойствами исследуемых почв, уровнем их загрязнения, а также химическими свойствами металлов. Наибольшее количество Cu сосредоточено в остаточной фракции хемозема; Zn – в остаточной и во фракции оксидов Fe и Mn. Отличительной особенностью формирования форм соединений металлов в почвах исследуемой территории является повышенное содержание поллютантов во фракции кристаллических оксидов Fe по сравнению с аморфными и доминирование остаточной фракции, что свидетельствует о давности и высоком уровне загрязнения.

Для идентификации фаз, удерживающих металлы в хемоземах, использован комбинированный прием на основе структурного анализа спектров XAFS и рентгеновской дифракции (XRD) оставшегося образца после каждой стадии последовательного экстрагирования с использованием схемы BCR. Показано, что гидроморфные условия и техногенный характер почвообразования способствуют проявлению сидерофильности ТМ. Применение линейной комбинации спектров XANES и EXAFS после каждой стадии последовательного экстрагирования Zn и Cu в сильнозагрязненных хемоземах значительно улучшило идентификацию видообразования металлов. Значительная разница в положении края поглощения и величин основных особенностей спектра в образцах с Cu–S и Cu–O связями позволяет надежно различать эти типы окружения Cu в образцах выделенных фракций. Методами XANES и EXAFS установлена возможность гетеровалентного изоморфного замещения ионов  $Al^{3+}$  в октаэдрических позициях глинистых минералов катионами  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ .

Для изучения почв методы синхротронного излучения используются пока еще недостаточно,

что обусловлено сложностью организации почвы, ее гетерогенностью и полидисперсностью. Но в связи с расширением возможностей этих методов в последние годы есть все основания ожидать получения принципиально новых знаний о почвах и механизмах поглощения ими различных химических веществ.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-77-20089.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александровский А.Л. Роль времени в развитии и эволюции почв // Национальный атлас почв. М., 2011. С. 66–67.
2. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв и грунтов. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
3. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
4. Дерхам Х.М. Взаимодействие тяжелых металлов (медь и цинк) с органическими и минеральными компонентами почв. Дис. ... канд. биол. н. М., 2009. 196 с.
5. Заварзина А.Г., Данченко Н.Н., Демин В.В., Артемьева З.И., Когут Б.М. Гуминовые вещества – гипотезы и реальность (обзор) // Почвоведение. 2021. № 12. С. 1449–1480. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21120169>
6. Ладонин Д.В., Карпунин М.М. Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах, загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // Почвоведение. 2011. № 8. С. 953–965.
7. Пампура Т.В., Пинский Д.Л., Остроумов В.Г., Гершевич В.Д., Башкин В.Н. Экспериментальное изучение буферности чернозема при загрязнении медью и цинком // Почвоведение. 1993. № 2. С. 104–111.
8. Переломов Л.В., Пинский Д.Л. Формы Mn, Pb и Zn в серых лесных почвах Среднерусской возвышенности // Почвоведение. 2003. № 6. С. 682–691.
9. Пинский Д.Л. Современные представления о механизмах поглощения тяжелых металлов почвами // Эволюция, функционирование и экологическая роль почв как компонента биосферы. Пушкино, 2020. С. 55–64.
10. Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Федоров Ю.А., Бауэр Т.В., Невидомская Д.Г. Особенности поглощения Cu(II), Pb(II) и Zn(II) черноземом обыкновенным из растворов нитратов, хлоридов, ацетатов и сульфатов // Почвоведение. 2014. № 1. С. 22–29.
11. Холодов В.А., Киришин А.В., Ярославцева Н.В., Фрид А.С. Связывание меди(II) необратимо сорбированными на каолините и свободными гуминовыми веществами // Почвоведение. 2014. № 7. С. 803–811.

12. Шаймухаметов М.Ш. К методике определения поглощенных Са и Mg в черноземных почвах // Почвоведение. 1993. № 12. С. 105–111.
13. Bauer T.V., Pinski D.L., Minkina T.M., Shuvaeva V.A., Soldatov A.V., Mandzhieva S.S., Tsitsuashvili V.S., Nevidomskaya D.G., Semenov I.N. Application of XAFS and XRD methods for describing the copper and zinc adsorption characteristics in hydromorphic soils // Environmental Geochemistry and Health. 2020. P. 1–13. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00773-2>
14. Burachevskaya M., Minkina T., Bauer T., Mandzhieva S., Gulsage J. (Gülser C.), Kızılkaya R., Sushkova S., Rajput V. Assessment of extraction methods for studying the fractional composition of Cu and Zn in uncontaminated and contaminated soils // Euras. J. Soil Sci. 2020. V. 9. № 3. P. 231–241. <https://doi.org/10.18393/ejss.734601>
15. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Structural materials science end-station at the Kurchatov synchrotron radiation source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2009. V. 603. № 1–2. P. 95–98. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
16. Evans Z.C., Ryswyk H.V., Huertos M.L., Srebotnjak T. Robust spatial analysis of sequestered metals in a Southern California Bioswale // Sci. Total Environ. 2019. V. 650. P. 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.441>
17. Fernández-Ondoño E., Bacchetta G., Lallena A.M., Navarro F.B., Ortiz I., Jimenez M.N. Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia // J. Geochemical Exploration. 2017. V. 172. P. 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.09.013>
18. Ghayoraneh M., Qishlaqi A. Concentration, distribution and speciation of toxic metals in soils along a transect around a Zn/Pb smelter in the northwest of Iran // J. Geochem. Exploration. 2017. V. 180. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.05.007>
19. Gomes P.C., Fontes M.P.F., da Silva A.G., Mendoca E.S., Netto A.R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metal by Brazilian soils // Soil Sci. Soc. Am J. 2001. V. 65. № 4. P. 1115–1121. <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.6541115x>
20. Huang L., Jin Q., Tandon P., Li A., Shan A., Du J. High-resolution insight into the competitive adsorption of heavy metals on natural sediment by site energy distribution // Chemosphere. 2018. V. 197. P. 411–419. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.056>
21. Kirpichtchikova T.A., Manceau A., Spadini L., Panfili F., Marcus M.A., Jacquet T. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. № 9. P. 2163–2190. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.006>
22. Leermakers M., Mbacho B.E., Husson A., Lagneau V., Descostes M. An alternative sequential extraction scheme for the determination of trace elements in ferrihydrite rich sediments // Talanta. 2019. V. 199. P. 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.053>
23. Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // Rev. Mineral. Geochem. 2002. V. 49. № 1. P. 341–428. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.49.1.341>
24. McBride M.B. Environmental chemistry of soils. New York. Oxford University Press, 1994. 416 p.
25. Mekapogu M., Nadimikeri J., Madri P.K., Devi S. A study on zinc speciation of Tungabhadra River sediments, Kurnool, south India: A tool in metal pollution monitoring // International J. Sediment Res. 2018. V. 33. № 4. P. 510–517. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2017.11.001>
26. Miller P.W., Martens D.C., Zelazny L.W. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils // Soil Sci. Soc. Am. J. 1986. V. 50. № 3. P. 598–601. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000030011x>
27. Minkina T., Nevidomskaya D., Bauer T., Shuvaeva V., Soldatov A., Mandzhieva S., Zubavichus Y., Trigub A. Determining the speciation of Zn in soils around the sediment ponds of chemical plants by XRD and XAFS spectroscopy and sequential extraction. // Sci. Total Environ. 2018. V. 634. P. 1165–1173. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.118>
28. Minkina T., Nevidomskaya D., Burachevskaya M., Bauer T., Shuvaeva V., Soldatov A., Mandzhieva S., Zubavichus Y. Possibilities of chemical fractionation and X-ray spectral analysis in estimating the speciation of Cu<sup>2+</sup> with soil solid-phase components // Appl. Geochem. 2019. V. 102. P. 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.01.005>
29. Misono M., Ochiai E.I., Saito Y., Yoneda Y. A new dual parameter scale for the strength of Lewis acids and bases with the evaluation of their softness // J. Inorg. Nuclear Chem. 1967. V. 29. № 11. P. 2685–2691. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80006-X](https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80006-X)
30. Nannoni F., Protano G., Riccobono F. Fractionation and geochemical mobility of heavy elements in soils of a mining area in northern Kosovo // Geoderma. 2011. V. 161. № 1–2. P. 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.12.008>
31. Pueyo M., Mateu J., Rigol A., Vidal M., López-Sánchez J.F., Rauret G. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils // Environ. Poll. 2008. V. 152. № 2. P. 330–341. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.020>
32. Salvador-Blanes S., Minasny B., McBratney A. B. Modelling long-term in situ soil profile evolution: Application to the genesis of soil profiles containing stone layers // Eur. J. Soil Sci. 2007. V. 58. № 6. P. 1535–1548. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00961.x>
33. Scheinost A.C., Kretzschmar R., Pfister S., Roberts D.R. Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil // Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. № 23. P. 5021–5028. <https://doi.org/10.1021/es025669f>
34. Sere G., Schwartz Ch., Ouvrard S., Renat J.-Ch., Watteau F., Villemain G., Morel J.L. Early pedogenic evolution of constructed Technosols // J. Soils Sediments. 2010. V. 10. № 7. P. 1246–1254. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0206-6>
35. Smolentsev G.Y., Soldatov A.V. Quantitative local structure refinement from XANES: multi-dimensional in-

- terpolation approach // *J. Synchrotron Radiation*. 2006. V. 13. № 1. P. 19–29.  
<https://doi.org/10.1107/S0909049505038975>
36. *Sposito G.* The chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1989. 344 p.
37. *Strawn D.G., Baker L.L.* Speciation of Cu in a contaminated agricultural soil measured by XAFS,  $\mu$ -XAFS, and  $\mu$ -XRF // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. № 1. P. 37–42.  
<https://doi.org/10.1021/es071605z>
38. *Sulkowski M., Hirner A.V.* Element fractionation by sequential extraction in a soil with high carbonate content // *Appl. Geochem.* 2006. V. 21. № 1. P. 16–28.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.09.016>
39. *Sutherland R.A., Tack F.M.G., Tolosa C.A., Verloo M.G.* Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii // American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, 2000. V. 29. № 5. P. 1431–1439.  
<https://doi.org/10.2134/jeq2000.00472425002900050009x>
40. *Singh B., Grafe M.* Synchrotron-Based techniques in soils and sediments. Amsterdam: Elsevier, 2010. 480 p.
41. *Tessier P.G.C., Campbell M.B.* Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Analyt. Chem.* 1979. V. 51. № 7. P. 844–851.  
<https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
42. *Ure A., Quevaullier P.H., Muntau H., Griepink B.* Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the CEC // *Int.J. Environ. Analyt. Chem.* 1993. V. 51. № 1–4. P. 135–151.  
<https://doi.org/10.1080/03067319308027619>
43. *Voegelin A., Tokpa G., Jacquat O., Barmettler K., Kretzshmar R.* Zinc fractionation in contaminated soils by sequential and single extractions: Influence of soil properties and zinc content // *J. Environ. Quality*. 2008. V. 37. № 3. P. 1190–1200.  
<https://doi.org/10.2134/jeq2007.0326>
44. *Zwolak A., Sarzyńska M., Szpyrka E., Stawarczyk K.* Sources of Soil Pollution by Heavy Metals and Their Accumulation in Vegetables: a Review // *Water Air and Soil Pollution*. 2019. V. 230. № 7. P. 1–10.  
<https://doi.org/10.1007/s11270-019-4221-y>

## Identification of Heavy Metal Compounds in Technogenically Transformed Soils by the Methods of Sequential Fractionation, XAFS Spectroscopy and XRD Powder Diffraction

**D. L. Pinsky<sup>1</sup>, T. M. Minkina<sup>2, \*</sup>, T. V. Bauer<sup>2</sup>, D. G. Nevidomskaya<sup>2</sup>, V. A. Shuvaeva<sup>2</sup>, S. S. Mandzhieva<sup>2</sup>, V. S. Tsitsuashvili<sup>2</sup>, M. V. Burachevskaya<sup>2</sup>, V. A. Chaplygin<sup>2</sup>, A. V. Barakhov<sup>2</sup>, A. A. Veligzhanin<sup>3</sup>, R. D. Svetogorov<sup>3</sup>, E. V. Khramov<sup>3</sup>, and A. D. Iovcheva<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Institute of Physicochemical and Biological Problems of Soil Science, Russian Academy of Sciences, ul. Institutskaya, 2, Pushchino, Moscow region, 142290 Russia*

<sup>2</sup> *Southern Federal University, ul. Bolshaya Sadovaya, 105/42, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

<sup>3</sup> *National Research Center “Kurchatov Institute”, Akademika Kurchatova pl., 1, Moscow, 123182 Russia*

\*e-mail: [tminkina@mail.ru](mailto:tminkina@mail.ru)

The transformation of technogenic Cu and Zn compounds in chemozems (Spolic Technosols with high and very high concentrations of metals, formed at the site of a natural tailings pond in the floodplain of the Seversky Donets River, the main tributary of the Don River (Rostov Region, Russia). Chemozems were compared with uncontaminated grassland soil located outside the impact zone. The state of Cu and Zn was assessed using three sequential extraction schemes: Miller, Tessier, and BCR, as well as the synchrotron methods of X-ray powder diffraction (XRD) and structural analysis of spectra methods (XAFS). It is shown that the distribution of metals in the soil is largely related to their properties: electronegativity, hydrolyzability and softness parameter. It was found that Cu is concentrated mainly in the residual fraction (>42%) and in the fraction associated with organic matter (up to 27%). The mobility of Zn in the studied soils is higher than that of Cu. Its main part (up to 56%) is in the residual and associated with Fe and Mn oxides fractions (up to 48%), especially with the crystalline forms of Fe(III). For the first time, a combined use of a three-stage BCR scheme in combination with XAFS and XRD methods was carried out. It has been established that authigenic minerals are diagnosed at different stages of successive extractions from chemozems: sphalerite (cubic ZnS), wurtzite (hexagonal ZnS), covellite (CuS), bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), as well as ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CuCO<sub>3</sub> and CuCl<sub>2</sub>. Wurtzite is present in the exchangeable and recoverable fractions. These fractions also contain the chalcocite (Cu<sub>2</sub>S). The predominance of ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> and CuCO<sub>3</sub> is diagnosed in the oxidized fraction while phyllosilicates dominate in the soil sample after extraction of the reduced fraction. Thus, the results of the analysis of X-ray absorption spectroscopy revealed molecular-structural changes in Zn and Cu compounds for highly contaminated soils, showing the speciation of metal in different natural conditions, which is important for assessing the ability of soils to protect the ecosystem.

**Keywords:** metal forms in soils, sequential selective extractions, molecular-structural changes in Zn and Cu compounds, methods of synchrotron X-ray radiation



---

---

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА  
И НОРМИРОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ**

---

---

УДК 631.4:57.04:502.5

**ОЦЕНКА СОВРЕМЕННЫХ РИСКОВ ИЗБЫТОЧНОГО НАКОПЛЕНИЯ  
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ НА ОСНОВЕ КОНЦЕПЦИИ  
КРИТИЧЕСКИХ НАГРУЗОК (ОБЗОР)**© 2022 г. С. В. Копцик<sup>а</sup>, \*, Г. Н. Копцик<sup>б</sup><sup>а</sup>Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия<sup>б</sup>Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: koptsik@phys.msu.ru

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 30.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

На международном уровне для оценки рисков избыточного поступления загрязняющих веществ в экосистемы активно используется концепция критических нагрузок, разработанная в рамках Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния под эгидой Европейской экономической комиссии ООН. В обзоре рассмотрены основные принципы концепции критических нагрузок и методы ее применения для оценки текущих рисков избыточного накопления тяжелых металлов (ТМ) в почвах как компонентах наземных экосистем с точки зрения экотоксикологического воздействия (на растения, почвенные беспозвоночные и микроорганизмы). В рамках концепции критические концентрации Cd, Pb, Cu и Zn для почв впервые оцениваются с помощью функций критических концентраций, учитывающих свойства почв (прежде всего, кислотность, содержание органического вещества и илистой фракции). Основное внимание уделено обоснованию и развитию моделей оценки критических концентраций и функций преобразования, связывающих концентрации соединений ТМ в почвах и почвенных растворах. Современные экологические риски избыточного накопления ТМ оцениваются путем сравнения с их критическими концентрациями. Текущие проблемы и дальнейшие перспективы анализа современных экологических рисков на основе концепции критических нагрузок включают снижение неопределенности оценок, совместное воздействие разных металлов при многокомпонентном загрязнении, полевую проверку процессов и результатов моделирования, влияние изменений климата и землепользования.

*Ключевые слова:* экологические риски, функции критических концентраций, биодоступность, экотоксичность, модели биотического лиганда

DOI: 10.31857/S0032180X22050033

**ВВЕДЕНИЕ**

В последние десятилетия растущее загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ) в результате интенсивной индустриализации, урбанизации и агропроизводства сопровождается их накоплением в почвах и токсичным воздействием на растения, почвенную биоту и, в конечном итоге, на человека [43, 50, 102]. Широкое распространение подверженных негативному антропогенному воздействию земель в Европе [76, 101] и в мире [43] свидетельствует о глобальном характере загрязнения. Экологическая опасность загрязнения почв ТМ особенно велика для территорий, прилегающих к большим индустриальным комплексам [3, 6, 42, 60], мегаполисам [26] и/или подверженных длительной сельскохозяйственной обработке [52, 53], где поступление ТМ из антропогенных источников намного превышает природное.

Антропогенное загрязнение почв относится к числу приоритетных экологических проблем, разрешение которых требует фундаментальных знаний и научно-обоснованных методологических подходов. При взаимодействии биосферы с загрязняющими веществами почвам принадлежит особая роль, поскольку их буферные свойства определяют не только степень изменения самих почв под влиянием антропогенной нагрузки, но и количество поллютантов, поступающее в другие компоненты экосистем – живые организмы, грунтовые и поверхностные воды, почвообразующие породы и, потенциально, в океаны [50]. Аккумуляция поллютантов в почвах сопровождается долговременным негативным воздействием на экосистемы. Проблема зачастую усугубляется неблагоприятным сочетанием природных и антропогенных факторов, приводящим к превышению токсичных для биоты уровней загрязняющих веществ. Возникает не-

обходимость количественного анализа, оценки и прогноза пределов трансформации и устойчивости почв по отношению к поллютантам, рисков их избыточного накопления в почвах с учетом совокупности воздействия многих факторов с целью регулирования негативного воздействия на экосистемы, установления приоритетов и эффективности ремедиации загрязненных почв.

Цель работы – проанализировать возможности, достоинства и ограничения концепции критических нагрузок для оценки современных рисков избыточного накопления ТМ в почвах как компонентах наземных экосистем на настоящем этапе развития.

### КОНЦЕПЦИЯ КРИТИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

На международном уровне идеи постепенного внедрения современных естественно-научных подходов в экологическое нормирование нашла реальное воплощение в разработке и развитии концепции критических нагрузок в рамках Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния (CLRTAP) под эгидой Европейской экономической комиссии ООН.

Критическая нагрузка – это наибольшая скорость поступления загрязняющих веществ (с выпадениями, удобрениями и из других источников), меньше которой не будет происходить вредное воздействие на здоровье человека, а также на структуру и функции экосистемы на интересующем участке в долгосрочной перспективе, согласно имеющимся данным [54]. Расчет критических нагрузок ТМ основан на балансе всех существенных входящих и исходящих потоков металлов для рассматриваемой экосистемы в состоянии установившегося равновесия [27]. Потенциальные риски или превышения критических нагрузок при различных сценариях выбросов загрязняющих веществ могут быть использованы для разработки стратегий сокращения выбросов, которые уравновешивают экологические риски и экономические затраты [54].

Первоначально концепция была разработана и с середины 1980-х гг. широко используется для оценки критических нагрузок кислотообразующих загрязняющих веществ (S и N), сравнения с современной атмосферной нагрузкой и выработки стратегии сокращения выбросов поллютантов в атмосферу [27, 29, 70, 95]. Первые подходы к оценке критических нагрузок ТМ для наземных [31] и водных [32] экосистем были предложены в 1990-е гг. Современное методическое руководство, разработанное в рамках CLRTAP, было принято для “приоритетных металлов” Cd, Pb и Hg [27, 38, 104]. Основное внимание этим металлам связано с их включением в Протокол по тяжелым металлам 1998 г. к CLRTAP, который был ратифи-

цирован 29-ю странами и вступил в силу в конце 2003 г. Внимание фокусируется не только на экотоксикологических рисках для наземных экосистем, где атмосферные выпадения металлов являются преобладающим внешним источником, но и на токсикологических рисках для человека, включая агросистемы. В агросистемах под нагрузкой понимается внесение удобрений, навоза (иногда осадка сточных вод) и атмосферных выпадений. В настоящее время перечень металлов и металлоидов расширен до Cd, Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, Hg, As, Se [62, 82]. Разработка и согласование методов расчета, создание единой базы данных и карт критических нагрузок и их превышений проводятся Координационным центром по воздействиям (Coordination Centre for Effects (CCE): [https://www.umweltbundesamt.de/en/Coordination\\_Centre\\_for\\_Effects](https://www.umweltbundesamt.de/en/Coordination_Centre_for_Effects)) и международной программой сотрудничества по моделированию и картографированию (International Cooperative Programme on Modelling and Mapping of Critical Levels and Loads and Air Pollution Effects, Risks and Trends (ICP M&M): <https://unece.org/modelling-and-mapping>).

Развитие и применение этих научно-обоснованных подходов позволили оценить долговременное допустимое поступление ТМ в наземные экосистемы Европы [34–37, 51, 81, 90, 92] и Канады [40, 67]. В нашей стране регулярную оценку трансграничного переноса и выпадений ТМ выполняет Метеорологический Синтезирующий Центр-Восток (МСЦ-В) (<http://www.msceast.org>). Однако критические нагрузки для наземных экосистем были оценены лишь в единичных случаях для кислотных выпадений [1, 4, 7, 12, 19, 58] и еще реже – для ТМ [5, 51], и никак не отразились в реальной практике нормирования.

### ОЦЕНКА СОВРЕМЕННЫХ РИСКОВ ИЗБЫТОЧНОГО НАКОПЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

Рассмотренный выше подход к анализу рисков путем сравнения с критическими нагрузками, отражающими допустимые скорости поступления загрязняющих веществ в наземные экосистемы, предназначен для превентивной оценки рисков, связанных с будущими поступлениями поллютантов. Однако он не позволяет проводить оценку современных рисков избыточного содержания ТМ в почвах в результате накопленного загрязнения [62]. Эта задача решается путем сравнения с пороговыми значениями (критическими концентрациями или стандартами качества окружающей среды). Критическими считаются такие концентрации ТМ в почвах и/или почвенных растворах, которые не оказывают заметное неблагоприятное воздействие на растения и почвенную биоту [35, 37]. Критическое (пороговое) воздействие соответ-

ствуется договорному значению вероятности наблюдения негативных биологических эффектов или, другими словами, условно допустимому риску.

Ключевые этапы оценки современных рисков избыточного накопления ТМ включают: 1) выбор реципиентов; 2) определение критических концентраций ТМ для растений, микроорганизмов и беспозвоночных в почвах; 3) нахождение функций преобразования, описывающих связи различных форм ТМ в твердой и жидкой фазах почв в зависимости от их свойств [35, 37].

**Выбор реципиентов.** Озабоченность по поводу поступления металлов в наземные экосистемы связана с: 1 – экотоксикологическим воздействием на почвенные организмы и растения и на водные организмы из-за стока в поверхностные воды; 2 – поглощением животными через пищевые цепи, что может иметь последствия для здоровья животных и человека [35, 37]. Воздействие на почвенные организмы, включая микроорганизмы и беспозвоночные, такие как нематоды и дождевые черви, приводит к уменьшению видового разнообразия, численности и биомассы [20]. Воздействие на сосудистые растения проявляется в токсических (замедление развития и роста корней и побегов), физиологических (повышение концентрации крахмала и общего сахара, снижение содержания питательных веществ в листовых тканях) и биохимических (снижение активности ферментов) [17, 18, 23, 80] симптомах. Воздействие на гидробионты, включая водоросли, ракообразных и рыб, включает воздействие на функцию дыхания, нервную систему, а также скорость роста и воспроизводства. Основанные на этих воздействиях стандарты качества окружающей среды или критические пределы для металлов в почвах и поверхностных водах используются в процессе оценки экологических рисков [35].

Помимо прямого воздействия на почвенные организмы, металлы могут передаваться через пищевые цепи, оказывая негативное воздействие на животных и людей (вторичное отравление). Накопление ТМ в пищевых цепях особенно важно для Cd и Hg и, в меньшей степени, для Pb, биологические функции которых в наземных организмах неизвестны [35]. В некоторых странах также существует озабоченность по поводу избыточного поступления Cd, Cu и Zn в сельскохозяйственные культуры [52, 53]. Избыток этих металлов может привести к снижению урожайности сельскохозяйственных культур и качества пищевых продуктов [35].

В целом широкий выбор реципиентов обусловлен целями защиты окружающей среды и поэтому имеет политический аспект. Выбор первоочередных реципиентов и определение приоритетных путей воздействия может происходить априори на основе таких факторов, как земле-

пользование и социально-политические соображения [62]. Представленный обзор ограничен исключительно почвами как компонентами наземных экосистем, а критические концентрации ТМ обосновываются в зависимости от соотношения прямых и косвенных воздействий на такие реципиенты, как растения, почвенные микроорганизмы и беспозвоночные.

*Выбор пороговых или критических концентраций,* гарантирующих защиту наиболее чувствительных компонентов экосистем, представляет исключительно важную и сложную задачу. Такие концентрации, установленные в лабораторных исследованиях растений и почвенных организмов, характеризуются широким диапазоном в зависимости от вида организмов-реципиентов и типа биогеохимических процессов (табл. 1).

В качестве идеальных пороговых значений концентраций воздействия поллютанта в экотоксикологии часто используются концентрации, не вызывающие наблюдаемого эффекта (No Observed Effect Concentrations, NOECs), вызывающие минимальный наблюдаемый эффект (Lowest Observed Effect Concentrations, LOECs) или максимально допустимые концентрации токсиканта (maximum acceptable toxicant concentration, MATC) – средние геометрические между NOEC и LOEC. К этим критериям количественно близко, как правило, более надежно экспериментально определяемые токсикологические показатели  $EC_5$  и  $EC_{10}$  (или вычисляемые из наиболее надежно определяемой величины  $EC_{50}$ ), где концентрация эффекта  $EC_x$  – это концентрация поллютанта, при которой эффект негативного воздействия наблюдается в  $x\%$  случаев по сравнению с контрольной группой измерений. Договорные показатели  $EC_5$  и  $EC_{10}$  все чаще стали использоваться в качестве пороговых значений концентраций воздействия поллютанта, вызывающих минимальную долю негативного эффекта [109]; на английском они также образно называются суррогатными NOEC.

Следует отметить, что большинство принятых в нормировании пределов в основном связано с валовым содержанием металлов в органометаллических или минеральных слоях почв [8, 17, 103]. Кроме того, эти пределы по-прежнему часто выражаются как единое значение для почв или рассчитываются как средневзвешенное для почвенных компонентов, не основанное на экотоксикологических оценках [35].

Применение единого значения валового содержания металлов в почвах не соответствует требованиям корректной индикации возможных негативных воздействий и вызывает справедливую критику [2, 10, 15, 35, 37, 93]. Действительно, использование единой концентрации металлов в качестве критического предела для экотоксикологического воздействия на почвенные организ-

**Таблица 1.** Критические концентрации тяжелых металлов, найденные в ранних экотоксикологических исследованиях, мг/кг

Индикатор (среда)	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Ссылка
Среднее содержание в почвах	0.35	30	50	19	70	[49]
Критические/экоксикологические концентрации						
Растения (почва)	3–5	60–125	100	50–400	70–400	[55]
Растения (раствор*)	0.01–0.11	0.02–0.1	–	0.1–0.21	0.1–1.0	[103]
Разложение и аккумуляция опада**	1.1–885	41.4–1400	640–1300	255.6–8500	282–25750	[17]
Минерализация углерода**	1.1–600	25–1400	6.6–1200	78–11872	71–2000	[17]
Трансформация азота**	2–200	15–1445	2–50	200–8000	30–26000	[17]
Ферментативная активность**	1.56	25–1900	1200	78–1700	71–1900	[17]
Ферментативная активность	3–>100	–	–	700–>1000	300–>10000	[8]
Биомасса микроорганизмов**	4.7–1120	15–61139	6.6–1900	22–21320	139–75826	[17]
Биомасса микроорганизмов (подстилка)	19–1120	71–2600	1900	260–7562	300–41 100	[103]
Почвенные беспозвоночные:						
подстилка	–	657–2509	–	132–230	1165–3585	[103]
минеральная часть	26–885	78–2500	–	34–4800	171–25 750	
Почвенные беспозвоночные	10–50	<100	–	100–200	<500	[20]
Почвенные организмы (подстилка)	1.7	–	–	320	110	[107]
Предельно допустимые концентрации						
Валовое содержание в почве	3–3.5	50–100	30–50	50–100	150–300	[55]
	$0.4 + 0.007 \times (L + 3H)^{***}$	$15 + 0.6 \times (L + H)^{***}$	–	$50 + L + H^{***}$	$50 + 1.5 \times (2L + H)^{***}$	[32]
Концентрация в почвенном растворе*	0.02	0.02	–	0.1	0.2	[32]
Подвижные металлы в почве		3.0	4.0		23.0	[11]

\* мг/л; \*\* полевые эксперименты с подстилкой, минеральной частью почвы, торфом; \*\*\* L – ил, H – органическое вещество, %.

мы не учитывает наблюдаемые различия в токсичности металлов в почвах разного состава [94]. В настоящее время большинство ученых убеждено, что различия токсичности для многих организмов обусловлены поглощением металлов из почвенного раствора [83]. Только растворимая и мобильная фракция может вымываться или поглощаться растениями и попадать в пищевую цепочку [84]. Растворимость, подвижность и биодоступность металлов зависят от множества почвенных, микробных и растительных факторов, а также от свойств самих металлов. Такие свойства почв, как рН, емкость катионного обмена, содержание органического вещества и илстых частиц значительно влияют на биодоступность и токсичность металлов для биоты [13, 37, 48, 94, 108].

**Обоснование и развитие моделей оценки критических концентраций.** В основе оценок риска загрязнения наземных экосистем ТМ лежит представление об опасности их накопления в живых организмах, об их непосредственном поступле-

нии в почвенную биоту и в растительность при корневом поглощении и о дальнейшем влиянии на животных по цепям питания. При этом определяющими оказываются процессы, протекающие на границе живого организма с водой [9, 71], а концептуальные основы химической модели токсичности совпадают для водных и наземных (почвенных) экосистем. Вначале считалось, что среди подвижных форм ТМ концентрация свободных ионов ТМ, или их химическая активность в почвенном растворе наилучшим образом коррелирует с их поглощением растительностью и функционированием микроорганизмов [25, 79] и, как следствие, в целом определяет токсическое воздействие на экосистемы.

Активность ТМ может и не являться оптимальным химическим показателем их токсического воздействия; так, например, биологический отклик гидробионтов лучше коррелирует с накоплением ТМ в отдельных органах, чем с концентрацией свободных ионов ТМ в окружающей во-

де [25]. Стало ясно, что необходимо учитывать химические взаимодействия ТМ непосредственно с биомолекулами органов-мишеней организма, рассматриваемых как ансамбль отдельных позиций, к которым металлы могут присоединяться [56, 77]. Химическая модель связывания ионов ТМ с биомолекулами [39, 91, 96] является одним из наиболее продвинутых инструментов анализа токсичности ТМ. Она позволяет одновременно учитывать, как комплексообразование ТМ с абиотическими лигандами (растворенным органическим веществом, карбонатами, хлоридами, сульфидами и т. д.), так и конкуренцию между свободными катионами токсичных ТМ и всегда присутствующими в поверхностных и почвенных водах другими катионами ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и т. д.) за связывание с биотическими лигандами. Свободные ионы ТМ сначала взаимодействуют с физиологически активными зонами биомембран (например, в ионных каналах, транслоказах), затем обычно, хотя и необязательно, проникают в живой организм. Поглощение токсичных ТМ и конкурентное ингибирование проникновения необходимых организму катионов в основном и определяют токсическое действие ТМ [72, 91].

Ключевые публикации [39, 78, 88] заложили концептуальные и технические основы процесс-ориентированного моделирования биотического лиганда и продемонстрировали полезность этой модели в прогнозировании острой токсичности ТМ для гидробионтов. Хотя эти статьи основывались на предположении о кратковременной нагрузке ТМ на биотический лиганд как ключевом факторе, вызывающем долговременную токсичность, они показали, что нагрузку ТМ проще не измерять, а для целей создания модели ее можно оценить, решая обратную задачу из экспериментальных данных о токсичности. По сравнению с количеством моделей, лежащих в этом русле и разработанных позднее, существует относительно немного исследований, в которых были бы определены физиологические механизмы фактического накопления ТМ в биотическом лиганде. Переход к такому моделированию взаимосвязи нагрузки на биотический лиганд и токсичности окружающей среды, по сути, поддерживает только концептуальную механистическую основу, что теоретическая критическая нагрузка ТМ на лиганд вызывает критический уровень токсичности. Такой подход возник частично по соображениям целесообразности, связанным с трудоемкостью, технической сложностью и дороговизной экспериментальных измерений нагрузок ТМ, а частично обусловлен тем, что во многих случаях подобные измерения просто практически невозможны провести. Даже при измерении концентрации ТМ в ткани или органе концентрация ТМ в месте токсического действия, скорее всего, не является единственным измеряемым накоплением;

вместо этого обычно предполагается, что измеренная концентрация в ткани или органе пропорциональна неизмеримой в настоящее время концентрации в месте воздействия. Для большинства ТМ механизмы хронической токсичности и, следовательно, биотические лиганды-мишени все еще остаются плохо изученными [68].

Именно адекватность сделанных упрощений как химической, так и, особенно, биологической подмоделей (рассмотрение чрезвычайно сложных живых систем — отдельных организмов и сообществ — как “математической конструкции”, описываемой теми же закономерностями, что и обычный молекулярный лиганд) привели к неплохой аппроксимации наблюдаемых связей и, в конечном итоге, к признанию моделей биотического лиганда. При таком подходе, естественно, биотический лиганд рассматривается как эффективный параметр/оператор модели, а химическая нагрузка — как эффективная переменная, то есть это не реальные, непосредственно измеряемые величины, а величины, которые надо оценивать на основе наблюдаемых эффектов. Отклик биологической системы (токсическое действие) на внешнюю химическую нагрузку остается единственной непосредственно измеряемой переменной.

В первоначальной формулировке модели (рис. 1) биотический лиганд, несущий отрицательный заряд, рассматривался как набор монодентатных позиций для связывания катионов, главным образом, для простоты рассмотрения и ввиду недостаточности экспериментальных данных для включения в модель более сложных взаимодействий. Природа образования комплексов полагается электростатической — связь возникает за счет притяжения ионов с зарядами разных знаков. Законы действующих масс, связывающие между собой равновесные активности исходных веществ и продуктов реакции в химической термодинамике, в случае связывания различных катионов с определенными позициями биотического лиганда, могут быть записаны как

$$[M_i BL] = K_{M_i BL} (M_i^{z+}) [BL], \quad (1)$$

где  $K_{M_i BL}$  — константы устойчивости комплексов катион — биотический лиганд,  $[M_i BL]$  и  $[BL]$  — соответственно концентрации связанных на биотическом лиганде катионов  $M_i$  и общего числа доступных для их связывания позиций, а  $(M_i^{z+})$  — активность свободного иона в окружающей воде ( $z$  — заряд иона). В условиях существенного вклада неопределенностей, обусловленных ограниченностью нашего знания, и в расчетах, не требующих особой точности, значения активностей обычно заменяются на соответствующие значения концентраций для реакций в растворах. Наряду с уравнениями (1) в общую систему урав-

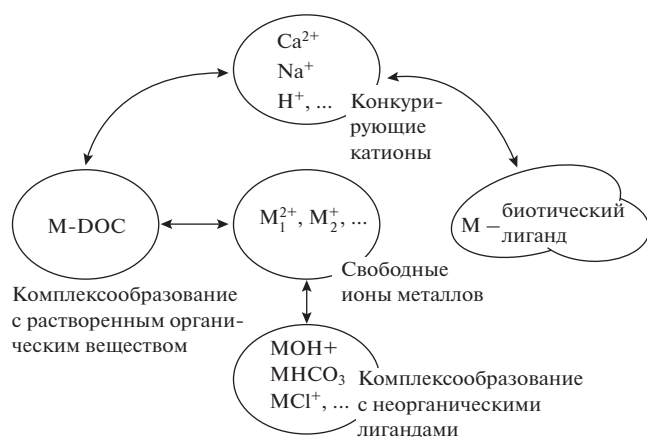


Рис. 1. Схема модели биотического лиганда (по [39], модифицировано).

нений входят аналогичные уравнения связывания катионов с другими неорганическими и органическими лигандами почвенных вод и уравнения баланса, связывающие все реакции воедино. Подчеркнем, что в уравнение (1) совершенно равноправно входят как катионы жизненно необходимых растениям элементов питания, так и оказывающие негативное воздействие на растения катионы ТМ: и те, и другие просто конкурируют за одни и те же позиции связывания.

Связывание катионов с другими органическими лигандами или с трансформированным в почве растворенным органическим веществом исходно биологического происхождения количественно представляет собой весьма существенную часть общего комплексообразования, а сложность этого модуля может быть сопоставима со сложностью самой модели, он выделен на рис. 1 в отдельный блок. Модели биотического лиганда гидробионтов в качестве такого механистического модуля химических равновесий использовали модели WHAM разных поколений [99], модель NICA-Donnan [58] и Стокгольмскую гумусовую модель [47]. Поскольку концентрации растворенного органического вещества в почвенных водах зачастую превышают соответствующие концентрации в поверхностных водах, удачный выбор модуля химических равновесий, настроенного на моделирование почвенных вод, представляется не менее важным, чем при моделировании водных сред.

Выше отмечалось, что концептуальной химической мерой биологического отклика живого на химическое воздействие токсичных ТМ является их связывание с наиболее критичными органами живых организмов, или соответствующие величины  $[M_i BL]$  для ТМ. Предполагая слабую зависимость общего числа доступных для связывания позиций  $[BL]$  от  $(M_i^{z+})$ , естественно ожидать ли-

нейную зависимость между концентрациями связанных на биотическом лиганде и свободных катионов, но такой вывод не очевиден, ввиду сложного, строго говоря, нелинейного характера модели. Вскоре после работы [39] было показано [30], что эта модель в широких диапазонах изменения наблюдаемых активностей обуславливает хорошую линейную аппроксимацию зависимостей между химическими активностями конкурирующих катионов и активностью свободных ионов ТМ, соответствующей эффекту  $EC_x$ , наблюдаемому с вероятностью  $x$  (выраженной в %). Соответственно, было показано, что константы устойчивости конкурирующих катионов можно оценить с помощью обычной линейной регрессии. Введение в модель экотоксикологических показателей и определенных на их основе констант устойчивости ТМ явным образом отражает биологическую составляющую модели биотического лиганда.

Работа [30] спровоцировала лавинообразный рост интереса к модели и относительно простых однофакторных экспериментальных определений эффективных констант устойчивости для многих ТМ, разных видов организмов, химического состава соединений исследованных вод. Как результат такого развития исследований и наполнения модели фактическим содержанием (константами), модель из чисто теоретической постепенно стала преобразовываться в рабочий инструмент анализа вод и предсказания экологической ситуации. Дальнейшее развитие модели шло параллельно двумя противоположно направленными путями. С одной стороны, происходило ее некоторое усложнение за счет включения ранее не учтенных явлений. А с другой стороны, по мере постепенного накопления в исследовательских группах рабочих баз данных, связывающих исходные измеренные концентрации и экотоксикологические показатели с рассчитанными активностями, начался противоположный процесс кардинального упрощения модели на базе достигнутого нового уровня знаний.

В настоящее время модели биотического лиганда включают как классические, предсказывающие острую токсичность на основе измеренных накоплений [28, 39], так и адаптированные к данным об острой и хронической токсичности модели [73, 89], а также модели, прогнозирующие токсичность с использованием гуминовой кислоты или других поверхностей в качестве заменителей биотических лигандов [100]. Хотя принципиальная возможность применения моделей биотического лиганда к оценкам токсичности смесей ТМ была понятна с самого начала исследований модели [39], практические исследования в этом направлении затруднены комбинаторно большим числом требуемых вариантов опытов. Однако в последние годы наметился прогресс и в этом [44, 45, 69, 74].

Высокая требовательность моделей биотического лиганда к детальности знания входных химических параметров среды, с одной стороны, ограничивает широкое практическое использование моделей для оценок качества окружающей среды, а с другой, делает невозможным непосредственное использование уже созданных баз геохимических данных ввиду отсутствия ряда параметров, необходимых для моделирования. Вместе с тем постепенное накопление опыта и результатов моделирования с помощью механистических моделей биотического лиганда с неизбежностью повлекло поиск эмпирических закономерностей связей предсказываемой переменной с массивом смоделированных активностей различных соединений, а не всех доступных данных, включающих концентрационные. Это привело к созданию обобщенных моделей, которые могут быть такими же простыми, как регрессия с одной переменной, например, токсичность свободных ионов ТМ в зависимости от рН [68, 106]. Существенное преимущество такого подхода заключается в том, что исследуются только переменные, включенные в механистическую модель, то есть происходит выбраковка переменных, которые не могут быть связаны с предсказываемой переменной модели причинно-следственными связями (разумеется, в рамках достаточно общих концептуальных ограничений механистической модели).

Широкое признание моделей биодоступности ТМ в научном сообществе не всегда выражается в их соответствующем применении регулирующими органами [68]. Модель биотического лиганда была включена в нормативную базу для меди в водных объектах Агентством защиты окружающей среды США [41]. В Европейском союзе стандарты качества окружающей среды в соответствии с Рамочной директивой по водным ресурсам и оценке рисков основаны на использовании нескольких подобных моделей, разработанных для защиты водорослей/растений, беспозвоночных и рыб (см. [73] для Ni; [105] для Cu и Zn; и [106] для Pb; [68]). В России, как и в ряде других стран, законодательно утверждены категориальные нормы максимально допустимого загрязнения как водных объектов, так и почв. Несмотря на общепризнанный факт, что изменчивость почвенных свойств непосредственно влияет на биодоступность и токсичность ТМ в почвах, для каждого нормируемого потенциально-опасного металла установлено единое значение предельно допустимой концентрации (ПДК) для всей территории страны или ограниченный набор значений ориентировочного допустимых концентраций (ОДК), каждое из которых характеризует широкий класс почв [11]. Принятие такого упрощенного подхода связано, в конечном итоге, с ограниченностью имеющихся знаний о влиянии пол-

лютантов на живые организмы. В этих условиях в экологическом регулировании более предпочтительными являются сравнительно простые, основанные на моделях биодоступности, регрессионные модели. По мере накопления знаний появляется возможность более детально, для наиболее изученных свойств – непрерывным образом учитывать изменчивость окружающей среды при нормировании. Развитие рассмотренного континуального подхода имеет целью постепенный переход к нормированию в масштабе экосистемы.

Ниже представлено описание эмпирических моделей распределения металлов между почвой и почвенным раствором, которые связывают концентрации металлов в растворе с их концентрациями в твердой фазе и свойствами почвы (так называемые функции преобразования). Изложен подход к использованию этих моделей для определения критических пределов, связанных с экотоксикологическим воздействием, для Cd, Pb, Cu и Zn в почвах и почвенных растворах.

**Критические пределы концентраций металлов в почвах, связанные с экотоксикологическим воздействием.** Критические концентрации свободных ионов металлов в почвенном растворе в принципе могут быть оценены из критических концентраций химически активных металлов с использованием функций преобразования [35]. Формально это просто эмпирические решения типа (2) (см. ниже), но они аппроксимируют решения описанных выше химических моделей для экспериментальных данных разных авторов и различных вод при одновременном учете экотоксикологических ограничений, и тем самым одновременно отражают и причинно-следственный (а не только корреляционный), и геохимический, и экологический характер прогнозируемых связей. Критические концентрации свободных ионов металлов ( $[M]_{free,crit}$ ) были получены как функция рН почвенного раствора в соответствии с:

$$\lg [M]_{free,crit} = \alpha_{crit} pH + \gamma_{crit}. \quad (2)$$

Авторы [63, 64] разработали алгоритм определения параметров функции преобразования (2), связывающей вычисленные (соответствующие имеющимся данным по критическим концентрациям ТМ для почвенных организмов и растений, а именно NOEC, LOEC и их “суррогатам”) критические активности свободных ионов металлов с активностями основных катионов в почвенном растворе, влияющих на доступность ТМ. Вычисленные в соответствии с описанной логикой параметры уравнения для Cd и Pb приведены в табл. 2. Отметим, что определенные таким образом величины  $[M]_{free,crit}$  никоим образом не отражают расчетный вклад в них ионов водорода. В действительности, уравнение (2) характеризует суммарный результат действия всех катионов, включая

**Таблица 2.** Значения коэффициентов  $\alpha_{crit}$  и  $\gamma_{crit}$  (моль/л) в уравнении (2) для расчета критических концентраций свободных ионов металлов в почвенных растворах (по [35])

Металл	$\alpha_{crit}$	$\gamma_{crit}$
Cd	0.32	6.34
Pb	1.23	2.05

**Таблица 3.** Значения коэффициентов  $b_0$ – $b_2$  в уравнении (4) для расчета критических концентраций химически активных (потенциально доступных) Cd и Pb ( $M_{re, crit}$ , мг/кг) как функции почвенных свойств (по [35, 37])

Металл	$b_0$	$b_1$	$b_2$
Cd	2.27	0.33	1.00
Pb	0.58	0.11	0.11

$H^+$ ; вклад же собственно  $H^+$  составляет лишь некоторую поправку к суммарному эффекту. Легко измеряемая переменная  $pH$  является только удобной мерой, агрегирующей действие всех катионов раствора. По знаку коэффициента  $\alpha_{crit}$ , суммарный результат можно также назвать защитным эффектом, обусловленным, наряду с  $H^+$ , основными катионами ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ).

Эти критически важные функции свободных ионов металлов в растворе основаны на: (а) наборах данных по токсичности НОЕС или  $EC_{10}$  для основных организмов в почвах, включая информацию о свойствах почв, влияющих на биодоступность, (б) функциях преобразования, описывающих связи между концентрацией свободных ионов металлов в растворе и содержанием химически активного металла в твердой фазе почв (предполагается, что оно равно содержанию добавленного металла в токсикологических опытах), и (в) статистических подходах для нахождения предельных функций и уровня защиты 95% [35]. Набор данных, взятых из отчетов по проектам оценки рисков в Европейском Союзе для ТМ, включал (а) редуцентов (микроорганизмы или связанные с ними почвенные процессы, например, ферментативная активность), (б) консументов, таких как беспозвоночные (дождевые черви и членистоногие) и (в) первичных продуцентов, в частности растения. Более подробная информация приведена в [35, 37, 64].

*Критические общие концентрации металлов в почвенном растворе*, исходя из критических концентраций свободных ионов металлов, должны определяться как сумма концентраций (а) свободных ионов металлов [ $M_{free}$ ], (б) растворенных неорганических комплексов [ $M_{DIC}$ ], таких как  $MON^+$ ,

$MHCO_3^+$ ,  $MCl^+$  и (в) металлов [ $M_{DOM}$ ], связанных с растворенным органическим веществом [ $DOM$ ], а именно:

$$[M]_{tot} = [M]_{free} + [M]_{DIC} + [M]_{DOM} \times [DOM], \quad (3)$$

где  $[M]_{tot}$  – общая концентрация металла (моль/м<sup>3</sup>),  $[M]_{DOM}$  – концентрация металла, связанного с растворенным органическим веществом (моль/кг DOM), а  $[DOM]$  – концентрация растворенного органического вещества (кг/м<sup>3</sup>). Предполагая установление химического равновесия, можно рассчитать распределение металлов по фракциям. Учитывая активность свободных ионов металлов, концентрации их других соединений можно оценить с помощью равновесной геохимической модели. Для этой цели часто используются модели семейства WHAM [97, 99]. В расчетах учитывается зависимость связывания металла с DOM от pH и конкурентные эффекты, обусловленные катионами Mg, Al, Ca и Fe [98].

*Критические концентрации химически активных (потенциально доступных) металлов в почвах*, связанные с экотоксикологическим воздействием на почвенные организмы и растения, были получены в лабораторных экспериментах на основе НОЕС добавленных металлов [64]. Предполагается, что эти концентрации равны концентрациям химически активных металлов в почвах, которые потенциально доступны для обмена с почвенным раствором (рис. 2). В эту фракцию не входят металлы, которые включены в кристаллические решетки минералов и непосредственно не доступны для растворения. Химически активная фракция в почвах часто определяется экстракцией 0.43 М раствором  $HNO_3$  [46]. Влияние почвенных свойств, определяющих биодоступность и токсичность металлов, было учтено путем соотношения критических значений с pH почвенных растворов и содержанием органического вещества в почвах [64, 37]:

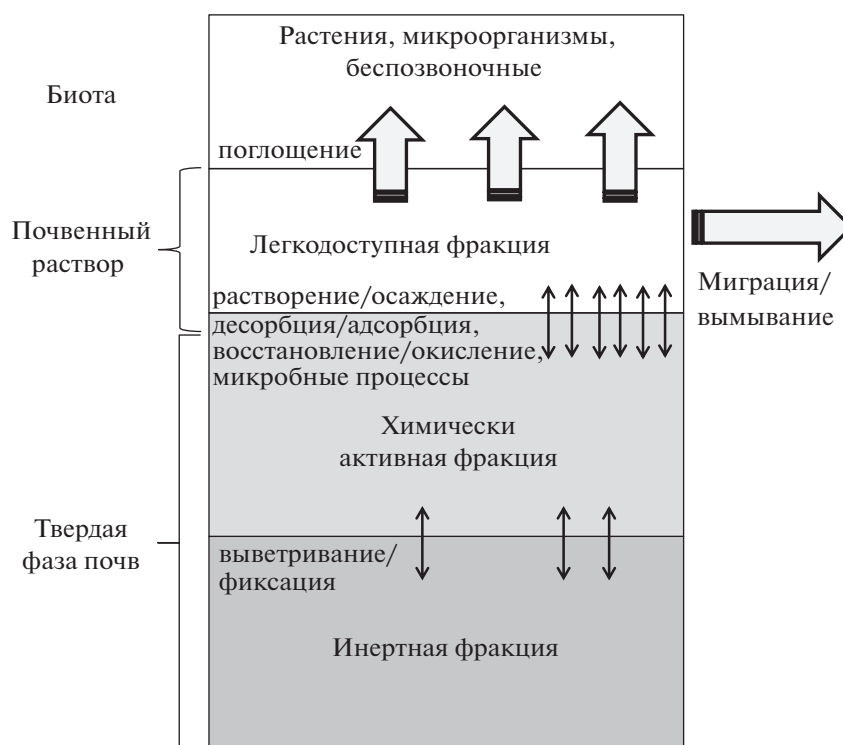
$$\lg M_{re, crit} = b_0 + b_1 pH + b_2 \lg SOM, \quad (4)$$

где  $M_{re, crit}$  – критическая концентрация химически активного металла в почве (мг/кг);  $pH$  – pH почвенного раствора, а  $SOM$  – содержание органического вещества в почве (%). Значения для  $b_0$ ,  $b_1$  и  $b_2$ , приведены в табл. 3. Результаты основаны на тех же наборах данных, что и для критических концентраций свободных ионов металлов.

*Критические валовые концентрации металлов*, которые важны для регулирующих органов, могут быть получены с помощью функций преобразования на основе концентраций химически активных металлов согласно [35, 86]:

$$\lg M_{tot, crit} = c_0 + c_1 \lg M_{re, crit} + c_2 \lg SOM + c_3 \lg clay, \quad (5)$$





**Рис. 2.** Распределение общего пула тяжелых металлов в почвах: легкодоступная фракция (свободные ионы металлов, комплексы с растворенным органическим веществом), химически активная фракция (осадки, металлы, сорбированные илом и органическим веществом, аморфные оксиды металлов, карбонаты, металл-органические комплексы) и инертная фракция (встроенные в кристаллическую решетку, сульфидные минералы, кристаллические оксиды металлов). Размер различных фракций и интенсивность наиболее важных почвенных процессов варьируют в зависимости от металла и условий окружающей среды (по [85], модифицировано).

где  $M_{tot, crit}$  – критическая общая (добавленная) концентрация металла в почве (мг/кг),  $clay$  – содержание ила (%); а значения  $c_0$ – $c_3$  приведены в табл. 4. Регрессионные уравнения основаны на голландском наборе данных, содержащем 630 образцов, которые охватывают широкий круг почв, различающихся по своим свойствам, в том числе по содержанию органического вещества и ила, и включают как фоновые, так и загрязненные почвы. Во всех образцах были определены металлы, экстрагированные как 0.43 М  $HNO_3$ , так и царской водкой [35, 86]. Разумеется, в связи с широким разнообразием почв в зависимости от различных геохимических и биоклиматических условий, функ-

ции преобразования должны быть предварительно проверены для учета региональных особенностей в случае необходимости.

## ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ключевыми в контроле поведения ТМ, включая их воздействие на реципиенты, являются процессы мобилизации и связывания, возможности количественных оценок которых варьируют. Основные процессы связывания ТМ в почвах – комплексообразование, сорбция, ионный обмен и осаждение – достаточно хорошо изучены в лабораторных условиях. Однако трудности в изучении

**Таблица 4.** Значения коэффициентов  $c_0$ – $c_3$  в уравнении (5), связывающем валовое содержание Cd и Pb ( $M_{tot, crit}$ , мг/кг) с содержанием их химически активных (потенциально доступных) соединений ( $M_{re, crit}$ ), почвенного органического вещества ( $SOM$ , %) и ила ( $clay$ ), квадрат коэффициента детерминации ( $R_{adj}^2$ ) и среднеквадратичная ошибка ( $se(Y)$ ) (по [35, 86])

Металл	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$R_{adj}^2$	$se(Y)$
Cd	0.028	0.877	0.009	0.081	0.96	0.10
Pb	0.323	0.810	0.035	0.136	0.92	0.13

распределения ТМ между твердой фазой почв и почвенным раствором сохраняются при реальных соотношениях почва : раствор в полевых условиях. К последним, в частности, относится добавление растворимых солей ТМ в адсорбционных и экотоксикологических лабораторных экспериментах, не учитывающих долговременные процессы связывания металлов и снижения их биодоступности, характерные для полевых условий [61, 65, 75, 87, 93]. Необходимы усилия по моделированию процесса старения в зависимости от свойств почв и времени взаимодействия [110]. Полевые исследования, в частности, распределения металлов между почвой и почвенным раствором, обладают несомненным приоритетом [62].

*Пространственные масштабы и разрешение.* Являясь функциями почвенных свойств, критические концентрации заметно меняются в пространстве. Пространственное разрешение для оценки критических концентраций и их превышений зависит от разрешения входных данных – пространственной доступности свойств почв с учетом их природной изменчивости и неопределенности из-за отсутствия данных. Данные по ТМ имеют разрешение, варьирующее от местного до регионального и континентального [62].

В перспективе пространственные масштабы оценки критических концентраций и их превышений должны зависеть от характера решаемой проблемы загрязнения. По мере сокращения атмосферных выбросов крупными промышленными источниками загрязнения возникнет необходимость иметь дело с прямым поступлением поллютантов с удобрениями, навозом и твердыми биологическими веществами, а также с диффузными атмосферными источниками, такими как выбросы транспортных средств [35, 62]. Более точное пространственное разрешение критических концентраций может стать важным в локальных масштабах; например, рассеивание цинка в результате износа шин в пределах 10–100 м от автомагистралей может потребовать крупномасштабного картографирования. Однако преимущества более точного разрешения необходимо сопоставить с вероятными более высокими затратами на мониторинг [62].

Большая часть *неопределенности* оценок современных рисков избыточного накопления ТМ с точки зрения экотоксикологического воздействия проистекает из неопределенности используемых критических концентраций, на которую, в свою очередь, влияют неопределенности функций критических концентраций [34, 82]. Критические концентрации Cr, As и Se основаны на очень небольшом числе источников и поэтому весьма неопределенны. Для более надежных оценок критических нагрузок этих элементов необходим тщательный анализ существующих

экотоксикологических данных [82]. Неопределенность критических концентраций в значительной степени зависит от неопределенности функций преобразования, связывающих металлы в твердой фазе почв с металлами в почвенных растворах, и от свойств почв, влияющих на эту связь (в частности, рН и содержания органического вещества) [34].

Отдельного внимания требует *проблема оценки экологических рисков при многокомпонентном загрязнении*. В реальных условиях многокомпонентного загрязнения возникает необходимость учета различных синергических эффектов: комбинированного (одновременное или последовательное действие нескольких веществ при одном и том же пути поступления), комплексного (поступления одного вредного вещества в организм различными путями и с различными средами — с воздухом, водой, пищей, через кожные покровы) и сочетанного воздействия всего многообразия физических, химических и биологических факторов. В этих случаях измерение токсической нагрузки — сложная проблема, не имеющая однозначного решения [45, 48, 74]. Решение проблемы оценки отклика экосистемы на совместное воздействие стрессовых факторов в условиях многокомпонентного загрязнения требует дальнейших исследований.

В свете оценки экологических рисков особую актуальность приобретает анализ возможного *влияния изменения климата* на мобильность, биологическую доступность и токсичность ТМ. Проявление такого влияния вполне ожидаемо в Арктике, подверженной в настоящее время наиболее быстрой трансформации. К российскому сектору относится не менее трети площади циркумполярной Арктики; суша арктической зоны занимает 18% территории страны [14]. Многие аспекты функционирования природных экосистем в высоких широтах чувствительны к изменениям климата. Основными механизмами, с помощью которых изменение климата влияет на экологические риски загрязнения почвы, являются вероятные изменения экотоксикологического воздействия загрязняющих веществ и трансформация путей их переноса, связанных с изменениями количества осадков, поверхностного стока, испарения [21, 57]. Кроме этого, изменение климата вызывает трансформацию почвенных условий — температуры, влажности, рН, окислительно-восстановительного потенциала, содержания органического вещества, азота, фосфора, минеральных фракций, микробиологической активности, приводящих к изменению процессов связывания/высвобождения, окисления/восстановления и состава соединений ТМ в почвах [21]. Так, современный климат Арктики определяет медленное разложение органического вещества, что приводит к его аккумуляции вместе со связанными элементами, несмотря на низкое поступление. Потепление климата с быстро нара-

тающей температурой в высоких широтах [16] может ускорить круговорот углерода и других элементов, особенно в почвах, что может сопровождаться первоначальным высвобождением ТМ [24].

Изменение климата может изменить водный режим, типы растительности и вызвать изменения в землепользовании. Изменения количества удобрений и твердых биологических веществ, вносимых на сельскохозяйственные угодья, скорость и степень индустриализации и урбанизации, естественные сукцессии растительности также могут повлиять на поведение ТМ [62]. Традиционно воздействия атмосферного загрязнения и климата рассматривались по отдельности. Однако совместное воздействие может значительно отличаться от суммы отдельных воздействий [22, 33].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор приведенных работ показывает, что критические концентрации ТМ в почвах и почвенных растворах, связанные с экотоксикологическими эффектами, следует определять как функцию основных свойств почв и почвенных растворов. Воздействие на микроорганизмы, растения и, в значительной степени, на беспозвоночных происходит через почвенный раствор [83]. В соответствии с принципами модели активности свободных ионов [25, 71] и модели биотического лиганда [39, 96], поглощение ТМ, вызывающее токсический эффект, можно рассматривать как происходящее при взаимодействии свободных ионов металлов в почвенном растворе с организмом. Степень этого взаимодействия и, следовательно, степень токсического воздействия данной концентрации свободных ионов металлов, будет также зависеть от концентраций других катионов раствора, которые конкурируют с токсичным металлом за связывание с организмом. Таким образом, основой оценки экологических рисков служит подход к установлению критических пределов для свободных ионов металлов. В частности, рН-зависимая функция критических значений активности свободных ионов металлов является подходящим инструментом для описания воздействия Cd, Pb, Cu и Zn [35, 37, 64]. Наиболее важными переменными функций преобразования для расчета критических значений ТМ в почвах являются рН, содержание органического вещества и ила [35, 86]. Поскольку эти свойства сильно различаются в зависимости от типа почв, диапазон критических концентраций металлов может быть большим [37]. Уменьшение неопределенностей в функциях критических концентраций металлов является важнейшим направлением дальнейших исследований. Полевая проверка полученных оценок относится к неоспоримым приоритетам [62].

Новый вызов представляет совместное воздействие антропогенного загрязнения и других

изменений окружающей среды, таких как изменение климата. Процессы, определяющие поведение ТМ в экосистемах, подвержены влиянию климатических изменений, что, в свою очередь, влияет на уровень их интегрального воздействия. Эта фундаментальная задача почвоведения и экологии к настоящему времени практически не исследована, хотя актуальность и практическая потребность понимания климатических эффектов для обеспечения безопасности почвы и рационального природопользования не вызывает сомнений [66]. В связи с этим исследования устойчивости почв к ТМ, рисков их избыточного накопления в наземных экосистемах, приоритетов для восстановления техногенных территорий и реакции на климатические изменения имеют неоспоримое фундаментальное и прикладное значение.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А20-120092490029-8).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Башкин В.Н., Козлов М.Я., Припутина И.В., Абрамычев А.Ю. Количественная оценка и картографирование критических нагрузок серы и азота на наземные и пресноводные экосистемы европейской части России // Проблемы региональной экологии. 1998. № 1. С. 26–42.
2. Ильин В.Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва–растение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 220 с.
3. Кашулина Г.М. Экстремальное загрязнение почв выбросами медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове // Почвоведение. 2017. № 7. С. 860–873.
4. Кислотные осадки и лесные почвы / Под ред. В.В. Никонова, Г.Н. Копчик. Апатиты, 1999. 320 с.
5. Копчик Г.Н. Устойчивость лесных почв к атмосферному загрязнению // Лесоведение. 2004. № 4. С. 61–71.
6. Копчик Г.Н., Копчик С.В., Смирнова И.Е., Синичкина М.А. Ремедиация почв техногенных пустошей в Кольской Субарктике: современное состояние и многолетняя динамика // Почвоведение. 2021. № 4. С. 489–501.
7. Копчик С.В., Копчик Г.Н., Алябина И.О. Оценка риска избыточного поступления соединений серы в наземные экосистемы Кольского полуострова // Экология. 2008. № 5. С. 347–356.

8. Микроорганизмы и охрана почв / Под ред. Д.Г. Звягинцева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. 206 с.
9. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Под ред. Х. Зигель, А. Зигель. М.: Мир, 1993. 367 с.
10. Плеханова И.О., Золотарева О.А., Тарасенко И.Д., Яковлев А.С. Оценка экотоксичности почв в условиях загрязнения тяжелыми металлами // Почвоведение. 2019. № 10. С. 1243–1258.
11. СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”.
12. Семенов М.Ю. Критические нагрузки подкисляющих соединений на наземные экосистемы Азиатской части России. Новосибирск: Наука, 2002. 314 с.
13. Терехова В.А., Прудникова Е.В., Кирюшина А.П., Карпунин М.М., Плеханова И.О., Якименко О.С. Фитотоксичность тяжелых металлов в дерново-подзолистых почвах разной степени окультуренности // Почвоведение. 2021. № 6. С. 757–768.
14. Тишков А.А. “Арктический вектор” в сохранении наземных экосистем и биоразнообразия // Арктика: экология и экономика. 2012. № 2(6). С. 28–43.
15. Allen H.E. The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality standards // Sci. Total Environ. 1993. V. 134. P. 23–45. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(05\)80004-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(05)80004-X)
16. AMAP, 2021. Arctic Climate Change Update 2021: Key Trends and Impacts. Summary for Policy-makers. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Tromsø, Norway. 16 p.
17. Bååth E. Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations. A literature review // Water Air Soil Pollut. 1989. V. 47. P. 335–379.
18. Balsberg-Påhlsson A.M. Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants // Water Air Soil Pollut. 1989. V. 47. P. 287–319.
19. Bashkin V.N., Kozlov M.Y., Pripulina I.V., Abramychychev A.Y., Dedkova I.S. Calculation and mapping of critical loads of S, N and acidity on ecosystems of the Northern Asia // Water Air Soil Pollut. 1995. V. 85. P. 2395–2400. <https://doi.org/10.1007/BF01186192>
20. Bengtsson G., Tranvik L. Critical metal concentrations for forest soil invertebrates // Water Air Soil Pollut. 1989. V. 47. P. 381–417.
21. Biswas B., Qi F., Biswas J.K., Wijayawardena A., Khan M.A.I., Naidu R. The Fate of Chemical Pollutants with Soil Properties and Processes in the Climate Change Paradigm—A Review // Soil Syst. 2018. V. 2(3). № 51. <https://doi.org/10.3390/soilsystems2030051>
22. Bytnerowicz A., Omasa K., Paoletti E. Integrated effects of air pollution and climate change on forest: a northern hemisphere perspective // Environ. Pollut. 2007. V. 147. P. 438–445. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.08.028>
23. Cadmium Toxicity and Tolerance in Plants. From Physiology to Remediation / Eds.: M. Hasanuzzaman, M.N.V. Prasad, M. Fujita. Academic Press, 2019. 619 p. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-02050-5>
24. Callaghan T.V., Björn L.O., Chernov Y., Chapin T., Christensen T.R., Huntley B., Ims R.A. et al. Effects on the function of arctic ecosystems in the short- and long-term perspectives. *Ambio*. 2004. V. 33. P. 448–458. [https://doi.org/10.1639/0044-7447\(2004\)033\[0448:EO-TFOA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1639/0044-7447(2004)033[0448:EO-TFOA]2.0.CO;2)
25. Campbell P.G.C. Interactions between trace metals and aquatic organisms: A critique on the free-ion activity model // *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. N.Y.: Wiley, 1995. P. 45–102.
26. Cheng H., Li M., Zhao C., Li K., Peng M., Qin A., Cheng X. Overview of trace metals in the urban soil of 31 metropolises in China // *J. Geochem. Explor.* 2014. V. 139. P. 31–52. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.08.012>
27. CLRTAP, 2017. Mapping critical loads for ecosystems. Chapter V of Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends. UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution; accessed 15.12.2021 at [www.icpmapping.org](http://www.icpmapping.org).
28. Crémazy A., Wood C.M., Ng T.Y.T., Smith D.S., Chowdhury M.J. Experimentally derived acute and chronic copper biotic ligand models for rainbow trout // *Aquat. Toxicol.* 2017. V. 192. P. 224–240. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2017.07.013>
29. Critical Loads for Sulphur and Nitrogen / Eds.: J. Nilsson, R. Greenfelt. UN-ECE, NCM. 1988. 418 p.
30. De Schamphelaere K.A.C., Janssen C.R. A biotic ligand model predicting acute copper toxicity for *Daphnia magna*: The effects of calcium, magnesium, sodium, potassium, and pH // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 48–54. <https://doi.org/10.1021/es000253s>
31. De Vries W., Bakker D.J. Manual for calculating critical loads of heavy metals for terrestrial ecosystems. Guidelines for critical limits, calculation methods and input data. Report 166. Wageningen: DLO Winand Staring Centre, 1998. 173 p.
32. De Vries W., Bakker D.J., Sverdrup H.U. Manual for calculating critical loads of heavy metals for aquatic ecosystems. Guidelines for critical limits, calculation methods and input data. Report 165. Wageningen: DLO Winand Staring Centre, 1998. 91 p.
33. De Vries W., Dobbertin M.H., Solberg S, van Dobben H.F., Schaub M. Impacts of acid deposition, ozone exposure and weather conditions on forest ecosystems in Europe: an overview // *Plant Soil*. 2014. V. 380. P. 1–45. <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2056-2>
34. De Vries W., Groenenberg J.E. Evaluation of approaches to calculate critical metal loads for forest ecosystems // *Environ. Pollut.* 2009. V. 157. Iss. 12. P. 3422–3432.
35. De Vries W., Groenenberg J.E., Lofts S., Tipping E., Posch M. Critical Loads of Heavy Metals for Soils // *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Environmental Pollution book series (EPOL, volume 22). Dordrecht: Springer Science + Business Media 2013. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7\\_8](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_8)
36. De Vries W., Groenenberg J.E., Posch M. Mass Balance Approaches to Assess Critical Loads and Target Loads of Metals for Terrestrial and Aquatic Ecosystems //

- Critical Loads and Dynamic Risk Assessments. Springer, 2015. P. 207–222.  
[https://doi.org/10.1007/978-94-017-9508-1\\_7](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9508-1_7)
37. *De Vries W., Lofts S., Tipping E., Meili M., Groenenberg J.E., Schütze G.* Impact of Soil Properties on Critical Concentrations of Cadmium, Lead, Copper, Zinc, and Mercury in Soil and Soil Solution in View of Ecotoxicological Effects // *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 2007. V. 191. P. 47–89.  
[https://doi.org/10.1007/978-0-387-69163-3\\_3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-69163-3_3)
38. *De Vries W., Schütze G., Lofts S., Tipping E., Meili M., Römkens P.F.A.M., Groenenberg J.E.* Calculation of critical loads for cadmium, lead and mercury. Background document to a mapping manual on critical loads of cadmium, lead and mercury. Alterra-report 1104. Wageningen: Alterra, 2005. 143 p.  
<https://doi.org/10.1080/713609925>
39. *Di Toro D.M., Allen H.E., Bergman H.L., Meyer J.S., Paquin P.R., Santore R.C.* Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical basis // *Environ Toxicol Chem.* 2001. V. 20. P. 2383–2396.  
<https://doi.org/10.1002/etc.5620201034>
40. *Doyle P.J., Gutzman D.W., Sheppard M.I., Sheppard S.C., Bird G.A., Hrebnyk D.* An ecological risk assessment of air emissions of trace metals from copper and zinc production facilities // *Hum. ecol. risk assess.* 2003. V. 9. P. 607–636.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.020>
41. EPA-822-R-07-001. Aquatic Life Ambient Freshwater Quality Criteria. Copper 2007 Revision. 204 p.
42. *Ettler V.* Soil contamination near non-ferrous metal smelters: A review // *J. Appl. Geochem.* 2016. V. 64. P. 56–74.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.020>
43. FAO and UNEP. 2021. Global assessment of soil pollution – Summary for policy makers. Rome: FAO, 2021. 62 p.  
<https://doi.org/10.4060/cb4827en>
44. *Farley K.J., Meyer J.S.* Metal mixtures model evaluation project: 3. Lessons learned and steps forward // *Environ. Toxicol. Chem.* 2015. V. 34. P. 821–832.  
<https://doi.org/10.1002/etc.2837>
45. *Farley K.J., Meyer J.S., Balistrieri L.S., De Schampheleere K.A.C., Iwasaki Y., Janssen C.R., Kamo M. et al.* Metal mixture modeling evaluation project: 2. Comparison of four modeling approaches // *Environ. Toxicol. Chem.* 2015. V. 34. P. 741–753.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05151>
46. *Groenenberg J.E., Römkens P.F.A.M., Van Zomeren A., Rodrigues S.M., Comans R.N.J.* Evaluation of the Single Dilute (0.43 M) Nitric Acid Extraction to Determine Geochemically Reactive Elements in Soil // *Environ. Sci. Technol.* 2017. V. 51. P. 2246–2253.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05151>
47. *Gustafsson J.P.* Modeling the acid–base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm humic model // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 244. P. 102–112.  
<https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7871>
48. *Hale B., Gopalapillai Y., Pellegrino A., Jennett T., Kikkert J., Lau W., Schlegel C., McLaughlin M.J.* Validation of site-specific soil Ni toxicity thresholds with independent ecotoxicity and biogeochemistry data for elevated soil Ni // *Environ. Pollut.* 2017. V. 231. P. 165–172.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.008>
49. *Handbook of Soil Science / Ed.-in-chief M.E. Sumner.* Boca Raton–London–N.Y.–Washington, D.C.: CRC Press, 2000. P. G-163.
50. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability / Ed. B.J. Alloway.* N.Y., London: Springer, 2012. 613 p.
51. *Hettelingh J.P., Slootweg J., Posch M., Ilyin I.* Preliminary modelling and mapping of critical loads of cadmium and lead in Europe. Bilthoven: CCE MSC-East Moscow and CCE Bilthoven, RIVM Report 259101011, 2002. 7 p.
52. *Hou D., O'Connor D., Igalavithana A.D., Alessi D.S., Luo J., Tsang D.C.W., Sparks D.L. et al.* Metal contamination and bioremediation of agricultural soils for food safety and sustainability // *Nat. Rev. Earth Environ.* 2020. V. 1. P. 366–381.  
<https://doi.org/10.1038/s43017-020-0061-y>
53. *Hu Z., Li J., Wang H., Ye Z., Wang X., Li Y., Liu D., Song Z.* Soil Contamination with Heavy Metals and Its Impact on Food Security in China // *J. Geoscience and Environment Protection.* 2019. V. 7. № 5. P. 168–183.  
<https://doi.org/10.4236/gep.2019.75015>
54. ICP Modelling & Mapping Manual on Methodologies and Criteria for Modelling and Mapping Critical Loads & Levels and Air Pollution Effects, Risks and Trends; UBA-Texte 52/04; Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt): Berlin, 2004; [www.icp-mapping.org](http://www.icp-mapping.org).
55. *Irwin R.J., Van Mouwerik M., Stevens L., Seese M.D., Basham W.* Environmental Contaminants Encyclopedia. National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado, 1997.
56. *Janssen C.R., Heijerick D.G., De Schampheleere K.A.C., Allen H.E.* Environmental risk assessment of metals: tools for incorporating bioavailability // *Environ. Int.* 2003. V. 28(8). P. 793–800.  
[https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(02\)00126-5](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00126-5)
57. *Jarsjö J., Andersson-Sköld Y., Fröberg M., Pietroni J., Borgströme R., Löv Å., Kleja D.B.* Projecting impacts of climate change on metal mobilization at contaminated sites: Controls by the groundwater level // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 712. 135560.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135560>
58. *Kinniburgh D.G., Milne C.J., Benedetti M.F., Pinheiro J.P., Filius J., Koopal L.K., Van Riemsdijk W.H.* Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model // *Environ. Sci. Technol.* 1996. V. 30. P. 1687–1698.  
<https://doi.org/10.1524/ract.92.9.567.54984>
59. *Koptsik G., Koptsik S.* Critical loads of acid deposition for forest ecosystems in the Kola Peninsula // *Water Air Soil Pollut.* 1995. V. 85. P. 2553–2558.  
<https://doi.org/10.1007/BF01186218>
60. *Kozlov M.V., Zvereva E.L.* Industrial barrens: extreme habitats created by non-ferrous metallurgy // *Life in Extreme Environments.* Dordrecht: Springer, 2007. P. 69–97.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6285-8\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6285-8_5)

61. *Lock K., Janssen C.R.* Influence of Aging on Metal Availability in Soils // *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 2003. V. 178. P. 1–21.  
[https://doi.org/10.1007/0-387-21728-2\\_1](https://doi.org/10.1007/0-387-21728-2_1)
62. *Lofts S., Chapman P.M., Dwyer R., McLaughlin M.J., Schoeters I., Sheppard S.C., Adams W.J. et al.* Critical loads of metals and other trace elements to terrestrial environments // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41(18). P. 6326–6331.  
<https://doi.org/10.1021/es0726106>
63. *Lofts S., Spurgeon D.J., Svendsen C.* Fractions Affected and Probabilistic Risk Assessment of Cu, Zn, Cd, and Pb in Soils Using the Free Ion Approach // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 21. P. 8533–8540.  
<https://doi.org/10.1021/es048121c>
64. *Lofts S., Spurgeon D.J., Svendsen C., Tipping E.* Deriving soil critical limits for Cu, Zn, Cd and Pb: a method based on free ion concentrations // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38(13). P. 3623–3631.  
<https://doi.org/10.1021/es030155h>
65. *Ma Y., Lombi E., Oliver I.W., Nolan A.L., McLaughlin M.J.* Long-Term Aging of Copper Added to Soils // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40(20). P. 6310–6317.  
<https://doi.org/10.1021/es060306r>
66. *McBratney A., Fielda D.J., Koch A.* The dimensions of soil security // *Geoderma*. 2014. V. 213. P. 203–213.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.08.013>
67. *Meadows M., Watmough S.A.* An Assessment of Long-term Risks of Metals in Sudbury: A Critical Loads Approach // *Water Air Soil Pollut.* 2012. V. 223. P. 4343–4354.  
<https://doi.org/10.1007/s11270-012-1199-0>
68. *Mebane C.A., Chowdhury M.J., De Schamphelaere K.A.C., Lofts S., Paquin P.R., Santore R.C., Wood C.M.* Metal Bioavailability Models: Current Status, Lessons Learned, Considerations for Regulatory Use, and the Path Forward // *Environ Toxicol Chem.* 2020. V. 39. № 1. P. 60–84.  
<https://doi.org/10.1002/etc.4560>
69. *Meyer J.S., Farley K.J., Garman E.R.* Metal mixtures modeling evaluation project: 1. Background // *Environ Toxicol Chem.* 2015. V. 34. P. 726–740.  
<https://doi.org/10.1002/etc.2792>
70. *Modelling and Mapping the Impacts of Atmospheric Deposition of Nitrogen and Sulphur. CCE Status Report 2015 / Eds.: J. Slootweg, M. Posch, J.-P. Hettelingh.* 2016. 182 p.
71. *Morel F.M.M.* Principles of aquatic chemistry. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., Somerset, 1983. 446 p.
72. *Niyogi S., Wood C.M.* Biotic ligand model, a flexible tool for developing site-specific water quality guidelines for metals // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38(23). P. 6177–6192.  
<https://doi.org/10.1021/es0496524>
73. *Nys C., Janssen C.R., Van Sprang P., De Schamphelaere K.A.C.* The effect of pH on chronic aquatic nickel toxicity is dependent on the pH itself: Extending the chronic nickel bioavailability models. *Environ Toxicol Chem.* 2016. V. 35. P. 1097–1106.  
<https://doi.org/10.1002/etc.3232>
74. *Nys C., Van Regenmortel T., Janssen C.R., Oorts K., Smolders E., De Schamphelaere K.A.C.* A framework for ecological risk assessment of metal mixtures in aquatic systems // *Environ Toxicol Chem.* 2018. V. 37. P. 623–642.  
<https://doi.org/10.1002/etc.4039>
75. *Oorts K., Smolders E., Lanno R., Chowdhury M.J.* Bioavailability and Ecotoxicity of Lead in Soil: Implications for Setting Ecological Soil Quality Standards // *Environ Toxicol Chem.* 2021. V. 40. № 7. P. 1948–1961.  
<https://doi.org/10.1002/etc.5051>
76. *Panagos P., Van Liedekerke M., Yigini Y., Montanarella L.* Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network // *J. Environ. Public Health.* 2013. V. 2013. Article ID 158764. 11 p.  
<https://doi.org/10.1155/2013/158764>
77. *Paquin P.R., Gorsuch J.W., Apte S., Batley G.E., Bowles K.C., Campbell P.G.C., Delos C.G. et al.* The biotic ligand model: a historical overview // *Comp. Biochem. Physiol. Part – C: Toxicol. Pharmacol.* 2002. V. 133. № 1–2. P. 3–35.  
[https://doi.org/10.1016/S1532-0456\(02\)00112-6](https://doi.org/10.1016/S1532-0456(02)00112-6)
78. *Paquin P.R., Santore R.C., Wu K.B., Kavvasdas C.D., Di Toro D.M.* The biotic ligand model: A model of the acute toxicity of metals to aquatic life // *Environ. Sci. Policy.* 2000. V. 3 (Suppl. 1). P. 172–182.  
[https://doi.org/10.1016/S1462-9011\(00\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S1462-9011(00)00047-2)
79. *Parker D.R., Pedler J.F.* Reevaluating the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants // *Plant Soil.* 1997. V. 196. № 2. P. 223–228.
80. *Physiology and Biochemistry of Metal Toxicity and Tolerance in Plants / Eds.: M.N. Prasad, K. Strzalka. B.V. Dordrecht: Springer, 2002. 432 p.*  
<https://doi.org/10.1007/978-94-017-2660-3>
81. *Preliminary modelling and mapping of critical loads of cadmium and lead in Europe / Eds.: J.-P. Hettelingh, J. Slootweg, M. Posch, S. Dutchak, I. Ilyin.* 2002. RIVM Report 259101011/2002. Bilthoven, The Netherlands. 127 p.
82. *Reinds G.J., Groenenberg J.E., de Vries W.* Critical Loads of copper, nickel, zinc, arsenic, chromium and selenium for terrestrial ecosystems at a European scale. A preliminary assessment. Wageningen, Alterra, Alterra-rapport 1355. 2006. 46 p.
83. *Ritchie G.S.P., Sposito G.* Speciation in soils. *Chemical Speciation in the Environment.* Oxford: Blackwell, 2001. P. 237–264.  
<https://doi.org/10.1002/9780470988312.CH9>
84. *Robinson B., Bolan N., Mahimairaja S., Clothier B.* Solubility, Mobility, and Bioaccumulation of Trace Elements: Abiotic Processes in the Rhizosphere // *Trace Elements in the Environment. Biogeochemistry, Biotechnology, and Bioremediation. 1st Edition.* Boca Raton: CRC Press, 2005. P. 93–106.  
<https://doi.org/10.1201/9781420032048>
85. *Rodrigues S.M., Henriques B., Ferreira da Silva E., Pereira M.E., Duarte A.C., Römkens P.F.A.M.* Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: Part I – The role of key soil properties in the variation of contaminants' reactivity // *Chemosphere.* 2010. V. 81. Iss. 11. P. 1549–1559.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.07.026>

86. *Römken P.F.A.M., Groenenberg J.E., Bonten L.T.C., de Vries W., Bril J.* Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solutions. Rapport 305. Wageningen: Al-terra, 2004.
87. *Santa-Cruz J., Peñalosa P., Korneykova M.V., Neaman A.* Thresholds of Metal and Metalloid Toxicity in Field-Collected Anthropogenically Contaminated Soils: A Review // *Geogr. Environ. Sustain.* 2021. V. 14. № 2. P. 6–21.  
<https://doi.org/10.24057/2071-9388-2021-023>
88. *Santore R.C., Paquin P.R., Di Toro D.M., Allen H.E., Meyer J.S.* Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 2. Application to acute copper toxicity in freshwater fish and *Daphnia* // *Environ. Toxicol. Chem.* 2001. V. 20. P. 2397–2402.  
[https://doi.org/10.1897/1551-5028\(2001\)020<2397:BLMOTA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1897/1551-5028(2001)020<2397:BLMOTA>2.0.CO;2)
89. *Santore R.C., Ryan A.C., Kroglund F., Teien H.C., Rodriguez P.H., Stubblefield W.A., Cardwell A.S. et al.* Development and application of a biotic ligand model for predicting the toxicity of dissolved and precipitated aluminum // *Environ. Toxicol. Chem.* 2018. V. 37. P. 70–79.  
<https://doi.org/10.1002/etc.4020>
90. *Schlutow A., Schröder W., Scheuschner T.* Assessing the relevance of atmospheric heavy metal deposition with regard to ecosystem integrity and human health in Germany // *Environ. Sci. Eur.* 2021. V. 33(7).  
<https://doi.org/10.1186/s12302-020-00391-w>
91. *Slaveykova V.I., Wilkinson K.J.* Predicting the bioavailability of metals and metal complexes: Critical review of the biotic ligand model // *Environ. Chem.* 2005. V. 2(1). P. 9–24.  
<https://doi.org/10.1071/EN04076>
92. *Slootweg J., Hettelingh J.-P., Posch M., Schütze G., Spranger T., de Vries W., Reinds G.J. et al.* European Critical Loads of Cadmium, Lead and Mercury and their Exceedances // *Water Air Soil Pollut.: Focus.* 2007. V. 7. P. 371–377.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5885-1\\_41](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5885-1_41)
93. *Smolders E., Oorts K., Van Sprang P., Schoeters I., Janssen C.R., McGrath S.P., Mclaughlin M.J.* Toxicity of Trace Metals in Soil as Affected by Soil Type and Aging After Contamination: Using Calibrated Bioavailability Models to Set Ecological Soil Standards // *Environ. Toxicol. Chem.* 2009. V. 28. Iss. 8. P. 1633–1642.  
<https://doi.org/10.1897/08-592.1>
94. *Spurgeon D.J., Hopkin S.P.* Effects of variations of the organic matter content and pH of soils on the availability and toxicity of zinc to the earthworm *Eisenia fetida* // *Pedobiologia.* 1996. V. 40. P. 80–96.
95. *Sverdrup H., de Vries W., Henriksen A.* Mapping Critical Loads. UN-ECE, NMR. Stockholm, 1990. 122 p.
96. *Thakali S., Allen H. E., Di Toro D.M., Ponizovsky A.A., Rooney C.P., Zhao F.-J., McGrath S.P.* A terrestrial biotic ligand model. 1. Development and application to Cu and Ni toxicities to barley root elongation in soils // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 7085–7093.  
<https://doi.org/10.1021/es061171s>
97. *Tipping E.* Cation binding by humic substances. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. 434 p.
98. *Tipping E.* Modelling Al competition for heavy metal binding by dissolved organic matter in soil and surface waters of acid and neutral pH // *Geoderma.* 2005. V. 127. P. 293–304.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.003>
99. *Tipping E., Lofts S., Sonke J.E.* Humic Ion-Binding Model VII: A revised parameterisation of cation-binding by humic substances // *Environ. Chem.* 2011. V. 8(3). P. 225–235.  
<https://doi.org/10.1071/EN11016>
100. *Tipping E., Stockdale A., Lofts S.* Systematic analysis of freshwater metal toxicity with WHAM-FTOX. *Aquat. Toxicol.* 2019. V. 212. P. 128–137.
101. *Tóth G., Hermann T., Szatmári G., Pásztor L.* Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment // *Sci. Total Environ.* 2016. V. 565. P. 1054–1062.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.115>
102. Towards Cleaner Air. Scientific Assessment Report 2016 / Eds.: R. Maas, P. Grennfelt. Oslo: EMEP Steering Body and Working Group on Effects of the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, 2016. xx+50 p.
103. *Tyler G.* Critical concentrations of heavy metals in the mor horizon of Swedish forests // Solna, Sweden, Swedish Environmental Protection Agency. 1992. Report 4078. 38 p.
104. UBA. Mapping manual 2004. Manual on methodologies and criteria for modelling and mapping critical loads and levels and air pollution effects, risks and trends. [www.icpmapping.org](http://www.icpmapping.org).
105. *Van Regenmortel T., Nys C., Janssen C.R., Lofts S., De Schamphelaere K.A.C.* Comparison of four methods for bioavailability-based risk assessment of mixtures of Cu, Zn and Ni in freshwater // *Environ. Toxicol. Chem.* 2017. V. 36. P. 2123–2138.  
<https://doi.org/10.1002/etc.3746>
106. *Van Sprang P.A., Nys C., Blust R.J.P., Chowdhury J., Gustafsson J.P., Janssen C.J., De Schamphelaere K.A.C.* The derivation of effects threshold concentrations of lead for European freshwater ecosystems // *Environ. Toxicol. Chem.* 2016. V. 35. P. 1310–1320.  
<https://doi.org/10.1002/etc.3262>
107. *Vanmechelen L., Groenemans R., Van Ranst E.* Forest soil conditions in Europe. Results of a Large-Scale Soil Survey. EC-UN/ECE, Brussels, Geneva, 1997. 261 p.
108. *Waalewijn-Kool P.L., Rupp S., Lofts S., Svendsen C., van Gestel C.A.M.* Effect of soil organic matter content and pH on the toxicity of ZnO nanoparticles to *Folsomia candida* // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2014. V. 108. P. 9–15.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.06.031> [www.elsevier.com](http://www.elsevier.com)
109. *Warne M.St.J., van Dam R.* NOEC and LOEC data should no longer be generated or used // *Australas. J. Ecotoxicol.* 2008. V. 14. P. 1–5.
110. *Zeng S., Li J., Wei D., Ma Y.* A new model integrating short- and long-term aging of copper added to soils // *PLOS ONE.* 2017. V. 12(8). e0182944.  
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0182944>

## Assessment of Current Risks of Excess Heavy Metals Accumulation in Soils Based on the Critical Loads Concept (Review)

S. V. Koptsik<sup>1, \*</sup> and G. N. Koptsik<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup> Soil Science Faculty, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: koptsik@phys.msu.ru

At the international level, the concept of critical loads developed within the framework of the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution under the auspices of the United Nations Economic Commission for Europe is actively used to assess the risks of excessive inputs of pollutants into ecosystems. The review considers the main principles of the concept of critical loads and methods of its application for assessing the current risks of excessive accumulation of heavy metals (HMs) in soils as components of terrestrial ecosystems from the point of view of ecotoxicological effects (on plants, soil invertebrates, and microorganisms). Within the framework of the concept, the critical concentrations of Cd, Pb, Cu, and Zn for soils were first estimated using the functions of critical concentrations taking into account the properties of soils (first of all, acidity, content of organic matter and clay fraction). The main attention is paid to the rationale and development of models for assessing the critical concentrations and transfer functions that bind the concentrations of HM compounds in soils and soil solutions. Current environmental risks of excessive accumulation of HMs are assessed by comparing them with their critical concentrations. Present challenges and future prospects for analyzing current environmental risks based on the concept of critical loads include reducing the uncertainty of estimates, the combined effect of different metals in multicomponent pollution, field validation of processes and modeling results, the impact of climate change and land use.

*Keywords:* environmental risks, critical limit functions, bioavailability, ecotoxicity, biotic ligand models



---

---

## ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА И НОРМИРОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ

---

---

УДК 631.4

### ПОДХОДЫ К НОРМИРОВАНИЮ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ В РОССИИ И ЗАРУБЕЖНЫХ СТРАНАХ

© 2022 г. А. С. Яковлев<sup>а</sup>, \*, М. В. Евдокимова<sup>а</sup><sup>а</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: yakovlev\_a\_s@mail.ru

Поступила в редакцию 01.11.2021 г.

После доработки 26.11.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Изложены современные подходы к нормированию качества почв в России и зарубежных странах. Выявлено сходство структуры государственного управления и охраны окружающей среды в России, США, Европе и Канаде, что отразилось в системе законодательных и подзаконных актов, разделенной на сферы: покомпонентная охрана окружающей среды; разрешительная деятельность и контроль загрязнения окружающей среды; управление недропользованием; регулирование обращением с пестицидами. Рассмотрены вопросы оценки рисков, возмещения и ликвидации экологического ущерба, нанесенного компонентам окружающей среды, а также разработки нормативов качества почв. В США, Европе и Канаде нормативно-методические документы, регламентирующие процедуру выявления экологических проблем, оценки их опасности и разработки мер по их ликвидации, разрабатываются в рамках концепции оценки рисков. Последняя не получила своего развития в отечественном законодательстве и не подкреплена официальными методическими документами, представленными в подзаконных актах. Действующий в Российской Федерации порядок компенсации вреда окружающей среде, причиненного нарушением законодательства в области охраны окружающей среды, подразумевает определение размера этого вреда, исходя из фактических затрат на восстановление нарушенного состояния окружающей среды и не связан с процедурой оценки рисков. Нормативы качества окружающей среды в России и зарубежных странах устанавливаются на предельно-допустимом уровне и определяются на основе анализа зависимости биологического отклика от количественной меры воздействия стрессора (экспозиции).

*Ключевые слова:* нормативы качества почв, оценка рисков, экологический ущерб

DOI: 10.31857/S0032180X22050136

#### ВВЕДЕНИЕ

На государственном уровне в России и в мире вопросы экологического нормирования содержания загрязняющих веществ в компонентах окружающей среды затрагивают две области законодательства – экологическую и санитарно-гигиеническую. Человек является частью биосферы, а его разумная деятельность формирует ноосферу [2]. Однако развитие цивилизации сопровождается увеличением антропогенной нагрузки на окружающую среду, что приводит к ухудшению ее качества, а с ним и к ухудшению условий среды обитания для человека. Мировая обеспокоенность экологическими проблемами и их возможными последствиями для человечества привела к формированию концепции устойчивого развития, принятия плана ее реализации и утверждению целей устойчивого развития, одной из которых является создание благоприятной природной среды – цель 15 “Защита и восстановление экосистем суши и содействие их рациональному ис-

пользованию” [27]. Пришло осознание того, что разрешительная деятельность в системе управления природными ресурсами должна основываться на научно-обоснованных нормативах качества компонентов окружающей среды.

Целью данной работы является обзор и обобщение существующих подходов к нормированию качества загрязненных почв в России в мире.

**Государственная система охраны окружающей среды.** Осознание неразрывности связи человека и окружающей среды привело к тому, что в развитых странах мира управлением, охраной природных ресурсов и здоровья человека, а также разработкой нормативов по содержанию загрязняющих веществ в компонентах окружающей среды занимаются специализированные органы исполнительной власти. Например, в Германии органом исполнительной власти, осуществляющим функцию по выработке государственной политики и нормативно-правовому регулированию в сфере природопользования, является Федераль-

ное министерство окружающей среды, охраны природы и ядерной безопасности (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit); в Европейском союзе – Европейское агентство по окружающей среде (European Environment Agency); в США – Агентство по охране окружающей среды (United States Environmental Protection Agency); в Канаде – Министерство окружающей среды и изменения климата Канады (Environment and Climate Change Canada).

Американское агентство по охране окружающей среды было создано в 1972 г. [48] и во многих аспектах (структура, ориентированность на здоровье человека и экосистем, научные подходы) стало примером для других государств.

В компетенции Агентства по охране окружающей среды США (US EPA) [11], входят:

1. Охрана атмосферного воздуха [43];
2. Охрана вод [44];
3. Контроль за содержанием токсических веществ в компонентах окружающей среды [56];
4. Сохранение и восстановление природных ресурсов, управление отходами производства и потребления [52];
5. Обследование и очистка земель, загрязненных опасными химическими веществами [45];
6. Обращение с пестицидами, государственная регистрация пестицидов и действующих веществ, регламентация их применения [46].

В России исторически произошло разделение компетенций в области охраны здоровья населения, в том числе среды его обитания, и охраны окружающей среды и поддержания биологического разнообразия планеты между Министерством здравоохранения Российской Федерации (Минздрав России) и Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации (Минприроды России) соответственно.

Тем не менее, прослеживается определенное сходство в структуре управления качеством компонентов окружающей среды в системе законодательных актов в России и в США. В Российской Федерации государственное управление качеством окружающей среды основывается на федеральных законах: “О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения” [34], “Об охране атмосферного воздуха” [31], “Об охране окружающей среды” [32] и системе кодексов: Водный кодекс [4], Земельный кодекс [9], Лесной кодекс [13] и др.

Государственное регулирование загрязнения компонентов окружающей среды и нормирование вредных (загрязняющих) веществ в России осуществляется в двух аспектах:

– санитарно-эпидемиологическое нормирование [22, 34];

– экологическое нормирование, или нормирование в области охраны окружающей среды [20, 32].

**Современные подходы к оценке экологических рисков.** Среди множества подходов к реализации задач управления качеством окружающей среды во всем мире широкое применение нашла концепция экологических рисков [47]. На ее основе разрабатываются нормативно-методические документы, регламентирующие вопросы выявления экологических проблем, оценки их опасности и разработки мер по их предотвращению, смягчению или устранению.

Оценка экологического риска представляет собой процедуру, в ходе реализации которой оценивается вероятность того, что в результате экспонирования воздействию одного или нескольких факторов стресса у целевого объекта возникают или могут возникнуть неблагоприятные последствия [47].

Проведение этой структурированной, но жестко не регламентированной процедуры, обеспечивает сбор и анализ данных, информации, суждений и неопределенностей способом, полезным для облегчения понимания и предсказания взаимосвязи между стрессорами и неблагоприятными экологическими последствиями. Тем самым управленцам предоставляется возможность учета научной экологической информации наряду с той информацией (социальной, юридической, политической, экономической), которой они пользуются при окончательном выборе управляющих воздействий [42, 47, 54].

Процедура оценки экологических рисков проводится в контексте мероприятий по управлению ими с целью выявления таких антропогенных изменений, которые считаются нежелательными, что вынуждает придерживаться определенных критериев нежелательности (негативности) антропогенных изменений [57].

Изменения считаются нежелательными, если они сопровождаются изменением существенных структурных или функциональных характеристик компонентов экосистем. Их оценка может основываться на результатах рассмотрения типа, интенсивности и масштабов антропогенных изменений, а также на оценке потенциала для самовосстановления. Определение критериев приемлемости степеней негативных изменений относится к компетенции управленцев, занимающихся устранением последствий негативных антропогенных изменений.

Процедуры оценки экологических рисков могут быть использованы не только по прямому назначению, но и при оценке позитивных последствий антропогенных изменений, а также при оценке негативных изменений не антропогенного (природного) происхождения [49].

При оценивании вероятности негативных изменений используют все методы, от качественных соображений до количественного оценивания вероятности [47]. Оценивание экологических рисков может быть направлено в будущее (перспективная оценка) или в прошлое (ретроспективная оценка, оценка последствий негативных воздействий в прошлом).

Экологическая оценка рисков осуществляется в 3 этапа: формулирование проблемы, анализ проблемы и описание рисков [47].

Первый этап, посвященный формулированию проблемы оценки рисков, включает структурирование задачи решения проблемы оценки рисков, обобщение имеющейся информации, определение целевых объектов защиты от риска, создание концептуальной модели целевого объекта, разработку плана реализации процедуры.

Второй этап, этап анализа проблемы оценки рисков, включает оценку приемлемости данных и моделей, анализ экспозиции целевого объекта стрессору, описание откликов целевого объекта на стрессор.

Третий этап, посвященный формированию заключительного отчета, включает вычисление количественных показателей рисков, описание рисков, формирование отчета.

Взаимодействие между экспертами, проводящими оценку, с одной стороны, и представителями общественности, органов власти, промышленности и всеми заинтересованными лицами, с другой стороны, на всех этапах, от начала работ до написания отчета, имеет ключевое значение для достижения основной цели оценки — обоснования необходимости проведения работ по исключению рисков [49]. Особенность предмета исследования экспертной комиссии состоит в том, что он по своей природе имеет междисциплинарный характер и требует привлечения экспертов разных специальностей.

Первый этап работы комиссии, этап планирования, заключается в том, что совместными усилиями представителей сферы управления, с одной стороны, и сферы науки, с другой, формулируются цели, понятные той и другой сторонам, ожидаемые выводы, позволяющие получить однозначное решение о возможности или невозможности исключения рисков доступными силами и средствами, а также задачи и методы исследования, которые смогут обеспечить возможность получения обоснованной и полной оценки, на которой можно будет основывать управленческие решения [47]. При этом необходимо иметь в виду, что процесс планирования работы по оценке рисков в целом и процесс управления ее научной частью — это разные процедуры. Обеспечение этого различия позволяет исключить излишнюю предвзя-

тость оценок и соблюсти баланс интересов всех заинтересованных сторон.

Именно формулирование проблемы, которое должно быть достигнуто на первом этапе, обеспечивает основание для проведения оценки рисков. Успех в этом деле зависит от качества трех продуктов, которые должна создать комиссия: целевого объекта, концептуальной модели и плана анализа. Существенная нелинейность данного процесса и интерактивный характер решения проблемы приводят к цикличности в ходе его выполнения, а также к периодической повторной постановке целей и задач.

Этап анализа направлен на решение двух взаимосвязанных задач [47]:

1. Описание экспозиции стрессору (выявление источников его поступления в окружающую среду, контактов или совместного существования с реципиентами, определение закономерностей его распределения на местности);

2. Характеристика откликов живого на воздействие токсиканта (математическое описание дозовых зависимостей либо нахождение свидетельств того, что экспонирование стрессору приводит к регистрируемому отклику целевых объектов).

И в том, и в другом случаях необходимо оценить все доступные данные на предмет научной достоверности и соответствия выбранным целевым объектам и концептуальной модели.

На этот этап приходится выполнение основной доли количественного анализа неопределенностей, хотя последний должен сопровождать все этапы оценки рисков. Результатом этого этапа является полное описание экспозиции и дозовых зависимостей.

Завершающим этапом процедуры оценки экологических рисков является полное описание рисков и их анализ [47]. На этом этапе эксперты оценивают экологические риски, определяют надежность оценок рисков, описывают материалы, поддерживающие полученные оценки риска, характеризуют вред, причиненный стрессором. Для того, чтобы обеспечить взаимопонимание между специалистами-экспертами и управленцами, описание рисков должно быть сделано ясным и доступным языком, содержать явно изложенные предположения и допущения, сделанные в ходе выполнения работы, включать в себя обсуждение альтернативных мнений и научные выводы, отделенные от суждений.

Результаты оценки рисков предназначены для управленцев, которые используют их в сочетании с экономическими соображениями и требованиями законодательства для реализации управляющих воздействий по устранению рисков и для информирования общественности.

По результатам завершенной процедуры оценки рисков управляющие структуры могут принять решение о практических действиях на их основе [47]. Если будут реализованы меры по исключению рисков, потребуется план мониторинга последствий управляющих воздействий с целью определения их эффективности. В зависимости от результатов мониторинга, в случае недостаточной эффективности принятых мер, может быть принято решение о новой оценке рисков для обоснования новых управляющих воздействий.

Концепция рисков не является новой и для отечественной нормативно-правовой базы, а ее элементы нашли свое отражение в ряде нормативно-методических документов, в частности, в методических рекомендациях “Унифицированные методы сбора данных, анализа и оценки заболеваемости населения с учетом комплексного действия факторов окружающей среды” [15]. Данный документ посвящен выявлению, оценке и предупреждению неблагоприятного влияния техногенного загрязнения окружающей среды и направлен на охрану здоровья населения [15]. В методических рекомендациях [15] приведены критерии оценки степени напряженности эколого-гигиенической ситуации на территориях селитебного освоения, среди которых присутствуют экологические показатели: степень экологического неблагополучия территории и характеристика окружающей природной среды.

Степень экологического неблагополучия территории оценивается по методике, утвержденной Министерством природных ресурсов Российской Федерации [12], а состояние окружающей среды – по таблице критериев, приведенной в методических рекомендациях [15], в зависимости от кратности превышения предельно допустимых концентраций и количества превышений в компонентах окружающей среды. Степень экологического неблагополучия дифференцирована по пяти градациям: относительно удовлетворительная, неудовлетворительная, напряженная, критическая и кризисная.

Понятие “экологический риск” определено в Статье 1 Федерального закона № 7 [32], как “вероятность наступления события, имеющего неблагоприятные последствия для природной среды и вызванного негативным воздействием хозяйственной и иной деятельности, чрезвычайными ситуациями природного и техногенного характера”, однако процедура оценки экологических рисков до настоящего момента не подкреплена официальными методическими документами, представленными в подзаконных актах.

Во исполнение Приказа Росприроднадзора № 193 “Об утверждении Методических рекомендаций по проведению инвентаризации объектов накопленного экологического ущерба” [25], к на-

стоящему времени утратившего силу, были приняты попытки создания подзаконных документов, развивающих концепцию оценки экологических рисков. Однако проект “Временного руководства по выявлению и оценке объектов прошлого экологического ущерба, основанного на методологии оценки рисков” [26], не был утвержден и не получил официального статуса. Таким образом, необходимо констатировать, что продекларированное в Федеральном законе “Об охране окружающей среды” [32] понятие “экологический риск” не получило развития в соответствующих подзаконных документах.

**Оценка экологического ущерба почвам.** Во исполнение закона США “О комплексных экологических мерах, компенсациях и ответственности” [45] Агентством по охране окружающей среды США разработаны региональные скрининговые уровни (RSLs) содержания загрязняющих веществ в почве [50, 51], а также региональные уровни (RMLs) [49], при достижении которых следует принятие мер по изъятию почв. Агентством предложен алгоритм пересчета табличных значений RMLs в RSLs. Значения региональных скрининговых уровней получены при строгом соблюдении процедуры оценки рисков здоровья населения [53, 54].

Нормативы регионального уровня (RSLs) разработаны для 849 наименований индивидуальных загрязняющих веществ в почве, в воздухе и питьевой воде для двух видов землепользования [50]. В качестве примера приведем значения нормативов RSLs по некоторым тяжелым металлам в почве (табл. 1).

На сайте US EPA также размещен калькулятор, позволяющий пересчитать значения нормативов RSL в скрининговые уровни (SLs) содержания отдельных химических веществ в почве, воздухе, воде и тканях рыб для конкретного участка с учетом природных условий.

Данные уровни используются для оценки экологического ущерба, нанесенного почвам, как компоненту окружающей среды, с целью принятия управленческих решений по очистке и рекультивации земель, загрязненных опасными химическими соединениями за счет средств федерального бюджета США (Superfund) [45] или средств компании, по вине которой произошло загрязнение. Окончательное решение о наличии или об отсутствии загрязнения принимается по итогам работ, специфичных для конкретного места, с использованием нормативов, разработанных в отдельном штате [29].

Анализ отечественной нормативно-правовой базы, регулирующей сферу экологического нормирования компонентов окружающей среды, исчисления размера вреда, причиненного почвам, а также практические вопросы ликвидации накоп-

**Таблица 1.** Скрининговые уровни содержания некоторых тяжелых металлов (мг/кг) в почве (США) [50]

Наименование загрязняющего вещества	Почвы жилой зоны		Почвы промышленных территорий	
ТНҚ*	0.1	1	0.1	1
Кадмий	0.71	7.1	10	100
Медь	310	3100	4700	47000
Свинец	400	400	800	800
Никель (оксид)	84	840	1200	12000
Цинк	2300	23000	35000	350000
Мышьяк	0.68	0.68	3	3

\* ТНҚ – целевой коэффициент опасности при уровне канцерогенного риска  $TR = 10^{-6}$ .

ленного экологического ущерба позволяет провести некоторые аналогии.

С начала 1990-х годов в России проводилась работа по созданию руководящих документов, регламентирующих процедуру оценки экологического ущерба. На основании “Положения о порядке консервации деградированных сельскохозяйственных угодий и земель...” [18] были разработаны:

– Постановление Правительства РФ № 140 “О рекультивации земель...” [21];

– Приказ Минприроды РФ № 525 и Роскомзема № 67 “Об утверждении основных положений о рекультивации земель...” [24];

– “Методические рекомендациями по выявлению деградированных и загрязненных земель” [16].

Первые два документа утратили юридическую силу с выходом в 2018 г. Постановления Правительства РФ № 800 “О проведении рекультивации и консервации земель” [19]. “Методические рекомендациями по выявлению деградированных и загрязненных земель” [16] до сих пор остаются актуальным и востребованным в области экологической оценки и нормирования почв документом.

Действующий в Российской Федерации порядок компенсации вреда окружающей среде, причиненного нарушением законодательства в области охраны окружающей среды (Статья 78 [32]), подразумевает, что определение размера этого вреда осуществляется исходя из фактических затрат на восстановление нарушенного состояния окружающей среды [23], и не связан с процедурой оценки рисков. Методика опирается на значения предельно допустимых и ориентировочно допустимых концентраций загрязняющих веществ в почве [28].

**Санитарно-гигиеническое нормирование.** Санитарно-гигиеническое нормирование является наиболее разработанной областью регламентации загрязнений для всех компонентов окружающей среды. В России разработаны и утверждены нормативы предельно (ПДК) и ориентировочно (ОДК)

допустимых концентраций для большого перечня химических веществ, которые с недавнего времени были объединены в один нормативный документ [28].

Санитарно-гигиенические нормативы (ПДК) не всегда применимы в качестве базы для оценки состояния почв, ввиду ряда известных причин: их антропоцентрической направленности, пренебрежения эффектами накопления токсических веществ в окружающей среде и отсутствия дифференциации по природно-климатическим зонам и видам хозяйственного использования земель [14, 29, 35, 39]. Санитарно-гигиенические нормативы разрабатываются на основе лабораторных экотоксикологических экспериментов в градиенте концентраций токсикантов в образце тестируемого компонента окружающей среды. При этом результаты экспериментов экстраполируются на все формы нахождения токсикантов в природе [5, 17]. Следствием является получение очень жестких нормативов (табл. 2) [28], значения которых в ряде случаев сопоставимы с фоновыми концентрациями. В отличие от зарубежных аналогов ПДК (табл. 1, 3) отечественные санитарно-гигиенические нормативы (табл. 2) характеризуются низкими уровнями значений, не дифференцированы по природно-климатическим зонам и видам хозяйственного использования земель.

В качестве примера приведем нормативы содержания тяжелых металлов в почвах, разработанные Министерством охраны окружающей среды Канады для целей защиты окружающей среды и здоровья человека (табл. 3), которые дифференцированы по четырем видам землепользования [10].

**Экологическое нормирование.** Методические основы оценки экологического состояния почв и антропогенного воздействия на них были заложены еще в начале 1990-х гг. в двух официальных документах, утвержденных Минприроды России – “Критериях оценки экологической обстановки...” [12] и “Методических рекомендациях по выявлению деградированных и загрязненных земель” [16], в которых впервые были опубликова-

**Таблица 2.** Ориентировочно допустимые концентрации некоторых тяжелых металлов (мг/кг) в почве (Россия) [28]

Наименование загрязняющего вещества	Почвы		
	песчаные и супесчаные	кислые (суглинистые и глинистые)	близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые)
Кадмий	0.5	1	2
Медь	33	66	132
Свинец	32	65	130
Никель	20	40	80
Цинк	55	110	220
Мышьяк	2	5	10

**Таблица 3.** Нормативы качества почвы, установленные для защиты окружающей среды и здоровья человека (мг/кг) (Канада) [10]

Наименование загрязняющего вещества	Категория земель			
	сельскохозяйственные	поселений	общественно-делового назначения	промышленные
Кадмий	1.4	10	22	22
Кобальт	40	50	300	300
Медь	63	63	91	91
Свинец	70	140	260	600
Никель	45	45	89	89
Цинк	250	250	410	410
Мышьяк	12	12	12	12

ны нормативно утвержденные и широко применяемые в природоохранной практике трехуровневая и пятиуровневая шкалы ранжирования, обеспеченные таблицами с критериями для оценки нормируемых показателей. На основе этих шкал впоследствии была предложена интегральная пятиуровневая шкала ранжирования, позволяющая выявить диапазон допустимого состояния почв при существующем уровне воздействия [37].

В связи с принятием Федерального закона № 219 [33] отечественная система нормирования качества почв претерпела существенных изменений. Как известно, нормирование качества окружающей среды и нормирование воздействия на нее в целом в соответствии с Федеральным законом № 7 [32] составляют систему нормирования в области охраны окружающей среды, которая регулируется его нормами. Общее содержание нормирования воздействия на окружающую среду, как и прежде, заключается в установлении количественных ограничений к хозяйственной деятельности, в пределах которых эту деятельность разрешается осуществлять на законных основаниях [41].

Постановлением Правительства РФ № 149 [20] введено в действие “Положение о разработке, уста-

новлении и пересмотре нормативов качества окружающей среды для химических и физических показателей состояния окружающей среды”, которое определило основные принципы разработки нормативов качества окружающей среды:

1. Нормативы качества разрабатываются и устанавливаются на предельно допустимом уровне значений, полученных на основе результатов лабораторных испытаний;

2. Нормативы качества для территорий разрабатываются в интервале допустимого отклонения от значений показателей природного фона;

3. Значения показателей природного фона территорий определяются на основе данных наблюдений за состоянием окружающей среды на эталонном участке.

“Положением...” [20] запущен трудоемкий и длительный процесс создания нормативов качества почв и установления значений показателей природного фона для территории Российской Федерации. Оно призывает разрабатывать нормативы качества, характерные для конкретных природных условий и видов хозяйственного использования территории.



**Рис. 1.** Вероятностные точечные оценки отклика (в форме  $LC_{10}$  и  $LC_{50}$ ) на воздействие стрессора и показателя экспозиции стрессору на исследуемой территории [47]: сплошная линия – кумулятивная кривая плотности вероятности значений концентрации стрессора; пунктир – кривая доза-эффект.

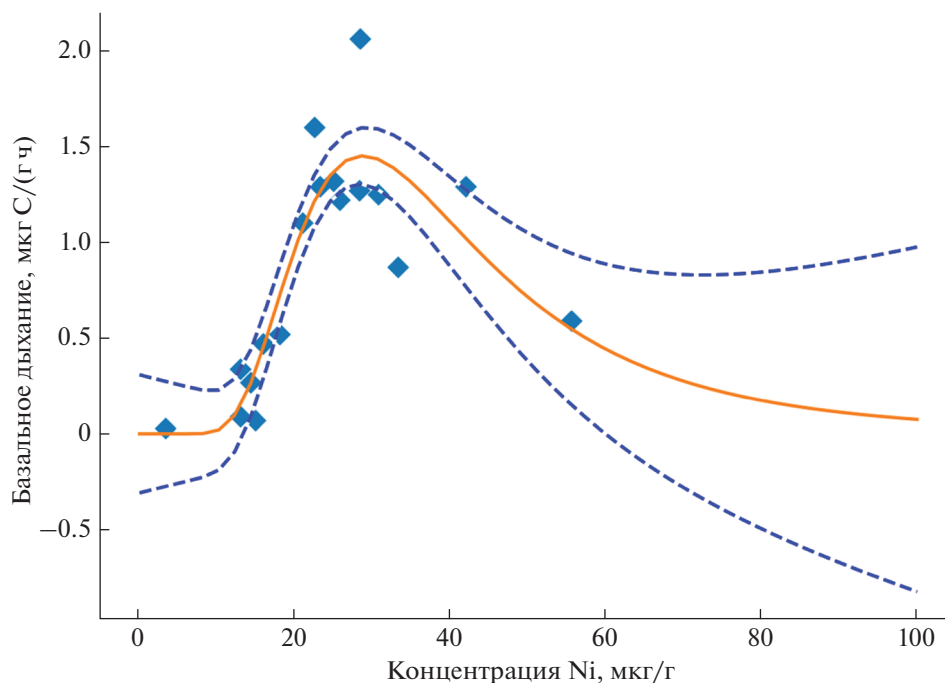
Нормирование качества почв, как и оценка рисков, основаны на анализе зависимости биологического отклика от количественной меры воздействия стрессора (экспозиции).

Выбор вида анализа зависимости отклика от экспозиции стрессору определяется на стадии планирования эксперимента либо в зависимости от задач оценки риска. В частности, в разработанном плане может быть предусмотрена задача со-

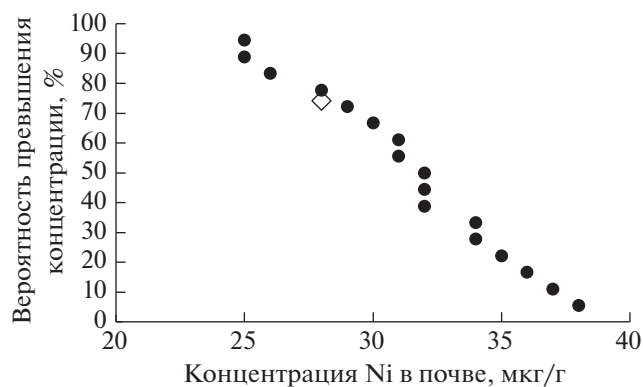
поставления точечных эффектов, в форме величин концентраций, эффективных для 10% ( $LC_{10}$ ) или 50% ( $LC_{50}$ ) особей по дозовой зависимости, результатам точечной оценки интенсивности стрессора [30, 55] (рис. 1).

В то же время для выявления пороговых эффектов стрессора и вычисления показателей отклика на выбранную интенсивность стрессора может быть использован анализ формы дозовой зависимости. Максимум информации из этой зависимости может быть получен в случае аппроксимации ее аналитической моделью вида доза-эффект, что позволит найти пороговые значения отклика на воздействие стрессора [6, 7, 36, 38] (рис. 2).

Выбор из множества подходов к анализу дозовой зависимости определяется характером экспериментального отклика. Наиболее широко для целей анализа используются уравнения логистического типа [3, 5, 40], описывающие негативный отклик, плавно возрастающий сначала с увеличивающейся скоростью в ответ на возрастание интенсивности стрессора, затем – с убывающей скоростью, устремляющийся к некоторому пределу, характеризующему максимум негативного эффекта. Такого типа зависимости характерны для откликов, получаемых в лабораторных, контролируемых условиях. Для откликов, получаемых в натуральных условиях характерны более сложные, нелинейные зависимости. Более того, в природных условиях, особенно на высоких уровнях ор-



**Рис. 2.** Аппроксимация дозовой зависимости аналитической моделью вида доза-эффект: ромбы – эксперимент [1], сплошная линия – по модели [6], пунктирная линия – доверительные интервалы.



**Рис. 3.** График вероятности превышения пороговой концентрации никеля в почве: точки – эмпирическая обеспеченность для выявленных на территории исследования концентраций; ромб – пороговая концентрация ( $c_{\max}$ ).

ганизации живого возможны скачкообразные изменения с переходом к новому качеству, например, к формированию нового сообщества или типа экосистемы.

Однако преимущественным методом является подгонка теоретических кривых к экспериментальным данным, что обусловлено возможностью опоры на все доступные экспериментальные дан-

**Таблица 4.** Входные параметры аналитической модели вида доза-эффект [1]

Номер образца	Ni, мкг/г	Базальное дыхание, мкг С/(г ч)
1	28.4	2.06
2	42.0	1.29
3	55.6	0.59
4	22.6	1.60
5	13.0	0.34
6	3.4	0.03
7	23.3	1.29
8	25.8	1.22
9	28.3	1.27
10	30.8	1.25
11	33.3	0.87
12	21.0	1.10
13	18.1	0.52
14	16.0	0.47
15	14.3	0.27
16	13.0	0.09
17	25.0	1.32
18	15.0	0.07

ные и последующей интерполяции. В случае необходимости использования метода экстраполяции следует прежде убедиться в том, что экспериментальная зависимость в области экстраполяции сохраняется. Трудность в применении методов подгонки теоретических кривых к экспериментальным данным возникает чаще всего вследствие нехватки экспериментальных данных, что характерно для полевых наблюдений [6, 7, 37].

Приведем пример использования теоретической модели [6] для аппроксимации экспериментальных данных по изменению базального дыхания в ответ на содержание никеля в почве [1] с целью получения его пороговой концентрации (рис. 2):

$$q = Ac^{-B}e^{-M/c}, \quad (1)$$

где  $q$  – отклик,  $c$  – концентрация испытуемого вещества,  $A$ ,  $B$ ,  $M$  – коэффициенты модели.

В основу расчета пороговой дозы положены литературные данные по биотестированию [1], полученные в опыте с искусственными субстратами, основанном на определении скорости выделения углекислого газа в специально полученной смеси почвы и пыли из цехов горно-обогатительного комбината с высоким содержанием тяжелых металлов (табл. 4). Такого рода результаты могут быть экстраполированы на натурные условия, характерные для окрестностей горно-обогатительного комбината.

Пороговую концентрацию  $c_{\max}$ , соответствующую максимальному отклику на воздействие испытуемым веществом, определили с использованием коэффициентов модели (1) по теоретической формуле  $c_{\max} = M/B$ , которая является корнем уравнения первой производной от (1) по концентрации. В данном случае  $M = 159.7$ ,  $B = 5.55$  и  $c_{\max} = 28.8$  мг/кг.

Пространственно-распределенные данные по содержанию никеля в почвах пробных площадок, расположенных в окрестностях горно-обогатительного комбината и испытывающих его негативное воздействие, взяли из того же источника [1], что позволило выявить закон распределения вероятности (рис. 3) и вычислить для этого распределения эмпирическую обеспеченность ( $p_i$ ) по формуле Крицкого–Менкеля [8]:  $p_i = m/(n+1)$ , где  $m$  – порядковый номер образца в ряду данных, сортированных по убыванию концентрации стрессора;  $n$  – длина ряда. Вероятность превышения пороговой концентрации никеля в почве составила 74%.

Таким образом, подходы к нормированию качества почв и процедура оценки экологических рисков, основаны на интерпретации зависимости биологического отклика на воздействие стрессора. При этом нормативы содержания загрязняю-



щих веществ в почвах устанавливаются на предельно допустимом уровне для конкретных видов землепользования на основании пороговых доз стрессора, выявленных анализом кривых доза-эффект. Именно этот методологический принцип объединяет отечественные и зарубежные подходы к нормированию качества почв.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отечественная и зарубежная системы нормирования в области охраны окружающей среды состоят из двух взаимосвязанных частей: нормирования качества окружающей среды и нормирования воздействия на нее.

Обзор отечественных научно-методических подходов и мировой практики разработки нормативов качества почв по химическим показателям выявил следующие сходства в системах нормирования:

– значения нормативов качества почв по химическим показателям устанавливаются на предельно-допустимом уровне;

– предельно допустимые уровни значений нормативов определяются на основе анализа зависимости биологического отклика от воздействия стрессора.

Ключевым недостатком отечественных нормативов качества почв является отсутствие привязки к природным условиям и видам землепользования.

Прослеживается сходство в структуре управления качеством компонентов окружающей среды в системе законодательных актов в России и в ряде зарубежных стран, которое условно может быть разделено на сферы: покомпонентная охрана окружающей среды; разрешительная деятельность и контроль загрязнения окружающей среды; управление недропользованием; регулирование обращением с пестицидами.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено частично при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”, а также в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации “Почвенные информационные системы и оптимизация использования почвенных ресурсов” (Номер ЦИТИС: 121040800147-0).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакунович Н.О., Хохлова О.С., Мякшина Т.Н., Русаков А.В., Шаповалов А.С. Загрязнение тяжелыми металлами и дыхательная активность микроорганизмов в нативных почвах и искусственных субстратах (на примере заповедного участка “Ямская степь”) // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2016. № 85. С. 131–149. <https://doi.org/10.19047/0136-1694-2016-85-131-149>
2. Вернадский В.И. Научная мысль как планетное явление. М.: Наука, 1991.
3. Виноградов Б.В., Снакин В.В., Орлов В.А. Биотические критерии выделения зон экологического бедствия России // Известия Российской академии наук. Серия географическая. 1993. № 5. С. 77–89.
4. Водный кодекс Российской Федерации от 03.06.2006 № 74-ФЗ.
5. Воробейчик Е.Л., Садыков О.Ф., Фарафонов М.Г. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем (локальный уровень). Екатеринбург: УИФ “Наука”, 1994. 280 с.
6. Гендугов В.М., Глазунов Г.П. Макрокинетическая модель микробного роста на многокомпонентном субстрате // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2014. № 3. С. 10–16.
7. Глазунов Г.П., Гендугов В.М., Яковлев А.С., Евдокимова М.В., Шестакова М.В. Научные основы экологической оценки состояния компонентов окружающей среды и нормирования их качества М.: МАКС Пресс, 2018. 96 с.
8. Дружинин В.С., Сикан А.В. Методы статистической обработки гидрометеорологической информации. СПб.: Изд-во РГГМУ, 2001. 169 с.
9. Земельный кодекс Российской Федерации от 25 октября 2001 г. № 136-ФЗ.
10. Канадские руководящие принципы по качеству окружающей среды (CEQGs). CCME. 2021. <https://ccme.ca/en/current-activities/canadian-environmental-quality-guidelines>
11. Компетенции Агентства по охране окружающей среды США. <https://www.epa.gov/environmental-topics>
12. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия. М.: Минприроды России, 1992.
13. Лесной кодекс Российской Федерации от 4 декабря 2006 г. № 200-ФЗ.
14. Макаров О.А., Каманина И.З. Экономическая оценка и сертификация почв и земель. М.: МАКС Пресс, 2008. 240 с.
15. Методические рекомендации 01-19/12-17 “Унифицированные методы сбора данных, анализа и оценки заболеваемости населения с учетом комплексного действия факторов окружающей среды”.
16. Письмо Роскомзема от 27.03.1995 г. № 3-15/582 “О Методических рекомендациях по выявлению деградированных и загрязненных земель” (вместе с “Методическими рекомендациями по выявлению деградированных и загрязненных земель”, утв. Роскомземом 28.12.1994 г., Минсельхозпродом России 26.01.1995 г., Минприроды России 15.02.1995 г.).

17. Плеханова И.О., Золотарева А.О. Оценка и нормирование экологического состояния почв, загрязненных тяжелыми металлами // *Агрохимия*. 2021. № 7. С. 97–109. <https://doi.org/10.31857/S0002188120100099>
18. Постановление Правительства РФ от 05.08.1992 г. № 555 “Об утверждении Положения о порядке консервации деградированных сельскохозяйственных угодий и земель, загрязненных токсичными промышленными отходами и радиоактивными веществами”.
19. Постановление Правительства РФ от 10.07.2018 г. № 800 (ред. от 07.03.2019 г.) “О проведении рекультивации и консервации земель” (вместе с “Правилами проведения рекультивации и консервации земель”).
20. Постановление Правительства РФ от 13.02.2019 № 149 “О разработке, установлении и пересмотре нормативов качества окружающей среды для химических и физических показателей состояния окружающей среды, а также об утверждении нормативных документов в области охраны окружающей среды, устанавливающих технологические показатели наилучших доступных технологий”.
21. Постановление Правительства РФ от 23.02.1994 № 140 “О рекультивации земель, снятии, сохранении и рациональном использовании плодородного слоя почвы”.
22. Постановление Правительства России от 24.07.2000 № 554 (ред. от 15.09.2005) “Об утверждении Положения о Государственной санитарно-эпидемиологической службе Российской Федерации и Положения о государственном санитарно-эпидемиологическом нормировании”.
23. Приказ Минприроды России от 08.07.2010 № 238 (ред. от 11.07.2018) “Об утверждении Методики исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды” (Зарегистрировано в Минюсте России 07.09.2010 № 18364).
24. Приказ Минприроды РФ № 525, Роскомзема № 67 от 22.12.1995 “Об утверждении Основных положений о рекультивации земель, снятии, сохранении и рациональном использовании плодородного слоя почвы”.
25. Приказ Росприроднадзора от 25.04.2012 г. № 193 “Об утверждении Методических рекомендаций по проведению инвентаризации объектов накопленного экологического ущерба”.
26. Распоряжение Правительства РФ от 04.12.2014 г. № 2462-р “Об утверждении комплекса первоочередных мероприятий, направленных на ликвидацию последствий загрязнения и иного негативного воздействия на окружающую среду в результате экономической и иной деятельности”.
27. Резолюция, принятая Генеральной Ассамблеей 25 сентября 2015 г. A/RES/70/1. 2015. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/ru/sustainable-development-goals/>
28. СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”.
29. Семенков И.Н., Королева Т.В. Международные системы нормирования содержания химических элементов в почвах: принципы и методы (обзор) // *Почвоведение*. 2019. № 10. С. 1259–1268.
30. Терехова В.А., Прудникова Е.В., Кулачкова С.А., Горленко М.В., Учанов П.В., Сушко С.В., Ананьева Н.Д. Микробиологические показатели агродерново-подзолистых почв разной гумусированности при внесении тяжелых металлов и углеродсодержащих препаратов // *Почвоведение*. 2021. № 3. С. 372–384.
31. Федеральный закон от 04.05.1999 № 96-ФЗ “Об охране атмосферного воздуха”.
32. Федеральный закон от 10.02.2002 № 7-ФЗ “Об охране окружающей среды”.
33. Федеральный закон от 21.07.2014 г. № 219-ФЗ “О внесении изменений в Федеральный закон “Об охране окружающей среды” и отдельные законодательные акты Российской Федерации”.
34. Федеральный закон от 30.03.1999 г. № 52-ФЗ “О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения” (с изменениями на 2 июля 2021 года).
35. Цветнов Е.В., Макаров О.А., Строков А.С., Цветнова О.Б. Роль почв в оценке деградации земель (обзор) // *Почвоведение*. 2021. № 3. С. 363–371.
36. Экологическое нормирование и управление качеством почв и земель. М.: НИА-Природа, 2013. 373 с.
37. Яковлев А.С. Допустимое экологическое состояние почв и антропогенное воздействие как основа их экологического нормирования и управления качеством // *Экологическое нормирование и управление качеством почв и земель*. М.: НИА-Природа, 2013. 310 с.
38. Яковлев А.С., Гендугов В.М., Глазунов Г.П., Евдокимова М.В., Шулакова Е.А. Методика экологической оценки состояния почвы и нормирования ее качества // *Почвоведение*. 2009. № 8. С. 984–995.
39. Яковлев А.С., Евдокимова М.В. Экологическое нормирование почв и управление их качеством // *Почвоведение*. 2011. № 5. С. 582–596.
40. Яковлев А.С., Макаров О.А. Экологическая оценка, экологическое нормирование и рекультивация земель: основные термины и определения // *Использование и охрана природных ресурсов в России*. 2006. № 3. С. 64–70.
41. Яковлев А.С., Сизов А.П., Горленко А.С., Огородников С.С. Эколого-землеустроительная экспертиза и вопросы экологического нормирования. М.: МАКС Пресс, 2020. 136 с.
42. Benchmark Dose Technical Guidance. EPA/100/R-12/001. 2012. [https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-01/documents/benchmark\\_dose\\_guidance.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-01/documents/benchmark_dose_guidance.pdf)
43. Clean Air Act. Title 42 U.S.C. §7401 et seq. 1970. <https://www.govinfo.gov/app/collection/uscode>
44. Clean Water Act. Title 33 U.S.C. §1251 et seq. 1972. <https://www.govinfo.gov/app/collection/uscode/>
45. Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (Superfund (CERCLA)) 42 U.S.C. §9601 et seq. 1980. <https://www.govinfo.gov/app/collection/uscode/>
46. Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act (FIFRA). Title 7 U.S.C. §136 et seq. 1996.

47. Framework for ecological risk assessment. Washington, DC: Risk Assessment Forum, U.S. Environmental Protection Agency. 1992. EPA/630/R-92/001.
48. Milestones in EPA and Environmental History <https://www.epa.gov/history/milestones-epa-and-environmental-history>
49. Regional Removal Management Levels (RMLs) User's Guide <https://www.epa.gov/risk/regional-removal-management-levels-rmls-users-guide>
50. Regional Screening Levels (RSLs) – Generic Tables. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables>
51. Regional Screening Levels (RSLs) – User's Guide. <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-users-guide>
52. Resource Conservation and Recovery Act (RCRA). Title 42 U.S.C. §6901 et seq. 1976. <https://www.govinfo.gov/app/collection/uscode/>
53. Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): Part B. <https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-part-b>
54. Soil Screening Guidance: Fact Sheet. Publication 9355.4-14FSA EPA/540/F-95/041 PB96-963501. 1996.
55. *Terekhova V.A., Wadhia K., Fedoseeva E.A., Uchanov P.V.* Bioassay standardization issues in freshwater ecosystem assessment: test cultures and test conditions // Knowledge and Management of Aquatic Ecosystems. 2018. № 419(32). 14 p. <https://doi.org/10.1051/kmae/2018015>
56. Toxic Substances Control Act (TSCA). Title 15 U.S.C. §2601 et seq. 1976. <https://www.govinfo.gov/app/collection/uscode/>
57. Toxic Substances Control Act. Discussion of premanufacture testing policies and technical issues: request for comment. U.S. Environmental Protection Agency. 1979. Federal Register. № 44. P. 16240–16292.

## Approaches to the Regulation of Soil Pollution in Russia and Foreign Countries

A. S. Yakovlev<sup>1, \*</sup> and M. V. Evdokimova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

*\*e-mail: yakovlev\_a\_s@mail.ru*

Modern approaches to the soil quality regulation in Russia and foreign countries are described. The similarity of the structure of public administration and environmental protection in Russia, the USA, Europe and Canada was revealed, which was reflected in the system of legislative documents, divided into areas: component-by-component environmental protection; permitting activities and environmental pollution control; subsoil use management; regulation of pesticide handling. The issues of risk assessment, compensation and elimination of environmental damage caused to environmental components, as well as the development of soil quality standards are considered. In the USA, Europe and Canada, regulatory and methodological documents, regulating the procedure for identifying environmental problems, assessing their danger and developing measures to eliminate them are being developed within the framework of the risk assessment concept. The latter has not been developed in domestic legislation and is not supported by official methodological documents presented in by-laws. The procedure in force in the Russian Federation for compensation of environmental damage caused by violation of legislation in the field of environmental protection implies determining the amount of this damage based on the actual costs of restoring the disturbed state of the environment and is not related to the risk assessment procedure. Environmental quality standards in Russia and foreign countries are set at the maximum permissible level and are determined based on the analysis of the dependence of the biological response on the quantitative measure of the stressor (exposure).

*Keywords:* soil quality standards, soil pollution, risk assessment, environmental damage

## РЕМЕДИАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

УДК 579.222

### РАЗРАБОТКА МИКРОБНОГО КОНСОРЦИУМА ДЛЯ БИОРЕМЕДИАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ СРЕДНЕГО ПРИОБЬЯ<sup>1</sup>

© 2022 г. А. А. Ветрова<sup>а</sup>\*, С. Я. Трофимов<sup>б</sup>, Р. Р. Кинжаев<sup>б</sup>, Н. А. Аветов<sup>б</sup>, А. В. Арзамасова<sup>б</sup>,  
И. Ф. Пунтус<sup>а</sup>, О. И. Сазонова<sup>а</sup>, С. Л. Соколов<sup>а</sup>, Р. А. Стрелецкий<sup>б</sup>, К. В. Петриков<sup>а</sup>,  
Я. А. Делеган<sup>а</sup>, В. А. Самойленко<sup>а</sup>, А. Е. Филонов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Федеральный исследовательский центр “Пушчинский научный центр биологических исследований  
Российской академии наук”, Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН,  
просп. Науки, Московская обл., Пушкино, 142290 Россия

<sup>б</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: phdvetrova@gmail.com

Поступила в редакцию 01.11.2021 г.

После доработки 22.11.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Из нефтезагрязненных образцов почв Среднего Приобья выделены микроорганизмы – деструкторы углеводов, идентифицированные как представители родов *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Acinetobacter*, *Kocuria*, *Raoultella* и *Candida*. Проведен их скрининг на способность к деградации различных классов углеводов в широком температурном диапазоне (6–37°C), в кислых средах (до pH 4) и при повышенной засоленности (до 3%), на способность к продукции биоПАВ и на наличие генов, кодирующих ключевые ферменты деградации углеводов. Составлен микробный консорциум в качестве основы биопрепарата для биоремедиации нефтезагрязненных почв Среднего Приобья, включающий штаммы *Candida fluviatilis* 24p-51, *Rhodococcus erythropolis* 24-44, *Acinetobacter calcoaceticus* 7-43 и *Pseudomonas extremaustralis* 7-31. Для данных микроорганизмов были подобраны режимы культивирования и лиофилизации биомассы. В лабораторных модельных системах оценена эффективность деградации углеводов нефти разработанным микробным консорциумом. Степень деградации нефти микробным консорциумом в жидкой минеральной среде составила 56%, в модельном грунте – 22% за 10 сут при 24°C.

**Ключевые слова:** микроорганизмы-нефтедеструкторы, углеводородоокисляющая активность, биопрепарат

**DOI:** 10.31857/S0032180X22050100

### ВВЕДЕНИЕ

При интенсивной разработке и эксплуатации нефтяных месторождений окружающая природная среда испытывает существенную техногенную нагрузку, часто приводящую к загрязнению и деградации экосистем [17]. Большинство нефтяных месторождений Западной Сибири располагается в географическом районе Среднего Приобья (Ханты-Мансийский автономный округ – Югра) на севере таежной зоны Западной Сибири, отличающейся высокой степенью заболоченности [2, 13]. Данные территории находятся под постоянным негативным воздействием процессов нефтезагрязнения и техногенного засоления почв. Существующие физические, химические и термические методы очистки не позволяют провести

полную рекультивацию нефтезагрязненных территорий. Биоремедиация является экологически безопасной и экономически выгодной технологией для ликвидации и минимизации последствий разливов нефти [35]. Разложение углеводов в почве благодаря метаболической активности микроорганизмов определяется рядом экологических и биологических факторов, варьирующихся от места к месту, таких как pH почвы, температура, доступность кислорода и содержание питательных веществ, рост и выживаемость углеводородоокисляющих микроорганизмов, а также биодоступность углеводов [32]. На сегодняшний день имеется много данных о способности бактерий и грибов, выделенных из различных биотопов, к окислению углеводов нефти [19, 23, 29, 39, 54]. Основными критериями для отбора перспективных углеводородоокисляющих микроорганизмов при разработке микробных консорциумов для очистки окружающей среды от нефти и нефтепродуктов

<sup>1</sup> Дополнительные материалы к этой статье доступны по doi 10.31857/S0032180X22050100 для авторизованных пользователей.

являются: способность к деградации разных классов углеводородов, наличие плазмид биодegradации, устойчивость к низким значениям pH и присутствию соли (хлорида натрия), способность к синтезу биологических поверхностно-активных веществ (биоПАВ) и окисление углеводородов в широком температурном диапазоне [3, 25, 36, 43, 49].

Целью данной работы была разработка микробного консорциума, перспективного для очистки нефтезагрязненных территорий Среднего Приобья.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

**Пробоотбор и характеристика образцов.** Отбор образцов осуществлялся на торфяных олиготрофных, мезотрофных и пойменных болотах, а также в заболоченном лесу из профиля оторфованного глеезема. В системе WRB почвы олиготрофных и мезотрофных болот определяются как *Hyperdystric Histosols*, почвы пойменного болота – *Histic Fluvisols*, а оторфованные глееземы – *Histic Gleysols*. Для каждого типа биогеоценоза образцы почв были отобраны на нескольких нефтезагрязненных участках нерекультивированных почв Среднего Приобья (различающихся степенью и возрастом загрязнения, наличием/отсутствием признаков засоления), и их фоновых (чистых) аналогах (подробное описание образцов представлено в статье [14]).

Содержание нефтепродуктов определяли методом ИК-спектromетрии [8]. Интенсивность эмиссии CO<sub>2</sub> оценивали по количеству выделившегося CO<sub>2</sub> из влажных образцов при комнатной температуре, отнесенного к массе сухой почвы [10]. Кислотность почвы определяли согласно ГОСТ 26423–85.

**Среды и условия культивирования микроорганизмов.** В работе использовали полноценную среду Лурия–Бертани [46] и минеральную среду Эванса [26]. Для получения агаризованных сред добавляли 2% (вес./об.) агара (“Difco”, США). Для получения сред с пониженными показателями кислотности pH доводили до значений 5 и 4 концентрированной соляной кислотой, для сред с повышенной засоленностью – вносили 3% (вес./об.) NaCl. Культивирование микроорганизмов в жидкой среде проводили в колбах Эрленмейера объемом 750 мл или пробирках объемом 50 мл при перемешивании на орбитальной качалке (120 об./мин). Температура и время культивирования указаны в описании конкретных экспериментов.

В качестве единственного источника углерода и энергии в жидкую минеральную среду добавляли в количестве 2% (вес./об. для твердых и об./об. для жидких) один из следующих субстратов: сырая нефть, дизельное топливо, нафталин, β-метилнафталин, фенантрен, антрацен, пирен, флуорен,

камфора, бензол, этилбензол, фенол, протокатехонат натрия, салицилат натрия, 4-метилкатехол, нонан, декан, ундекан, додекан, или гексадекан, а гексан и октан вносили в отросток колбы для выращивания в парах. Для агаризованной среды Эванса дизельное топливо вносили в одноразовом пластиковом наконечнике на крышку перевернутой чашки Петри.

**Определение численности микроорганизмов.** Для образцов почвы брали 1 г навески и вносили ее в колбу со 100 мл физиологического раствора, для сухого препарата – 1 г навески вносили в 9 мл физиологического раствора. Пробы перемешивали в течение 30 мин. Далее использовали стандартную методику серийных разведений с высевом до отдельных колоний на агаризованные среды (среда Лурия–Бертани для определения общего количества микроорганизмов; среда Эванса с дизельным топливом для оценки численности нефтедеструкторов). Чашки Петри инкубировали при температуре 24°C в течение 2 сут (среда Лурия–Бертани) и 5 сут (среда Эванса). Высевы проводили в трех повторах.

**Выделение и характеристика углеводородокисляющих микроорганизмов.** Навеску смеси отобранных образцов почвы (общий вес 5 г) помещали в колбу Эрленмейера со 100 мл среды Эванса (pH 5, 3% хлорида натрия, 2% об./об. сырой нефти). Культивирование проводили в течении 10 сут при 24°C и 20 сут при 6°C. Затем делали высевы на агаризованную среду Лурия–Бертани. Морфологически различимые колонии клеток рассеивали до отдельных колоний для получения чистых культур. Выделенные чистые штаммы вторично проверяли на углеводородокисляющую активность по росту в минеральной среде Эванса с нефтью при 24°C в течение 10 сут.

**Таксономическая идентификация наиболее активных штаммов-нефтедеструкторов и поиск генов, ответственных за деградацию углеводородов.** Генотипную ДНК бактерий выделяли с использованием набора *diaGene* (Россия). Выделение плазмидной ДНК проводили методом щелочного лизиса [7].

Идентификацию выделенных микроорганизмов-деструкторов осуществляли определением первичной нуклеотидной последовательности фрагмента гена 16S rРНК (для бактерий) и ITS-региона (для дрожжевых грибов). Полимеразную цепную реакцию (ПЦР) осуществляли в термоциклере *GeneAmp PCR System 9700* (Applied Biosystems, США). Нуклеотидная последовательность, температура отжига праймеров и размер ПЦР продуктов приведены в [11, 12]. Полученные ПЦР-продукты очищали, используя *GeneJET PCR Purification Kit* (Thermo Scientific, США) по протоколу фирмы изготовителя [28].

Определение нуклеотидной последовательности ампликонов проводили на секвенаторе Applied Biosystems 3130 × 1 с использованием набора для секвенирования BigDye v.3.1. Анализ идентичности нуклеотидных последовательностей выполняли с помощью программы BLASTN [18].

Электрофорез проводили в 0.8–1%-ном горизонтальном агарозном геле и 0.5× трис-боратном буфере [46]. Визуализацию ДНК проводили путем добавления бромистого этидия в агарозу в конечной концентрации 0.5 мкг/мл.

Пульс-электрофорез проводили по протоколу фирмы-производителя (Bio-Rad, США). Приготовление блок-вставок осуществляли согласно [15].

**Определение субстратной специфичности микроорганизмов-деструкторов.** Микроорганизмы культивировали в пробирках с 10 мл среды Эванса с добавлением субстрата при 24°C в течение 10 сут.

**Продукция биологических поверхностно-активных веществ.** Микроорганизмы выращивали на среде Эванса с дизельным топливом при 24°C в течение 5 сут. Культуральную жидкость отстаивали в течение 30 мин в делительных воронках, затем отбирали нижнюю, водную часть пробы, избавляясь таким образом от пленки остаточного субстрата. Измерение проводили методом Дю Нуи (отрыв кольца) на тензиометре К6 (Kruss, ФРГ) при комнатной температуре. Поверхностное натяжение раствора сравнения (минеральная среда Эванса) – 72 мН/м.

**Модельные системы с сырой нефтью.** Эксперименты с жидкой средой проводили в колбах Эрленмейера, содержащих по 100 мл среды Эванса и 2, 10 или 20% (об./об.) сырой нефти. Эксперименты с песком проводили в контейнерах, содержащих по 1 кг промытого и стерилизованного речного песка с 10% (вес./вес.) сырой нефти. Для инокулята брали суспензию микроорганизмов, выращенных на среде Лурия–Бертани, или образец сухого препарата, разведенного в физиологическом растворе. Посевную дозу рассчитывали для достижения итоговой концентрации микроорганизмов  $1 \times 10^7$  КОЕ на мл или г среды. Культивирование проводили в течение 10 сут при 24°C. Колбы помещали на орбитальную качалку (120 об./мин), песок тщательно рыхлили при заеве и через 5 сут. Каждую систему готовили в трех повторах.

**Оценка степени деградации нефти.** Остаточное содержание углеводородов нефти в жидкой среде и песке определяли методом газовой хроматографии после экстракции хлористым метиленом в соответствии с [4]. Для проведения измерений использовали газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором Agilent 6890N (Agilent, США) и капиллярную колонку типа DB-1 (30 м × 0.25 мм × 0.50 мкм). Степень деградации углеводородов оценивали по сравнению с кон-

тролем (модельная система с нефтью без микроорганизмов). Каждое измерение проводили в трех повторностях.

**Культивирование штаммов микробного консорциума.** Работа была выполнена на УНУ “Опытная технологическая установка ИБФМ РАН” (ОТУ ИБФМ РАН), рег. № 279918 на сайте www.ckrf.ru. Инокулят выращивали на среде Лурия–Бертани, объем вносимого инокулята составлял 100 мл. Культивирование выполняли в ферментерах объемом 10 л (АНКУМ), содержащих 7.5 л среды следующего состава (г/л): пептон – 7.0, дрожжевой экстракт – 5.0, хлорид натрия – 1.0, семиводный сульфат марганца – 0.1, семиводный сульфат магния – 0.3, сульфат аммония – 5.0, двенадцативодный гидроортофосфат калия – 2.0, двенадцативодный дигидроортофосфат калия – 0.5, глюкоза – 25.0. Параметры процесса культивирования поддерживали следующими: температура 28°C, pH 7.0, скорость перемешивания 450 об./мин, аэрация 0.5–1.0 л/мин. Продолжительность процесса культивирования микроорганизмов составляла 16–22 ч (до прекращения роста оптической плотности в течение 2–4 ч).

Отделение микробной биомассы проводили на центрифуге К-70 (Janezki, Германия) при скорости вращения ротора 4500 об./мин и температуре 5°C в течение 30 мин.

**Получение сухого препарата.** Полученную биомассу смешивали в соотношении 1 : 1 (вес./об.) с 5% раствором глутамата натрия. Суспензию замораживали при –40°C. Лиофилизацию производили в вакуум-сушильных аппаратах КС-30. Сухой препарат упаковывали в стерилизованные полиэтиленовые пакеты.

**Статистическая обработка результатов.** Обработку результатов осуществляли с помощью встроенного статистического пакета Excel (MS Office 2020).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подробное описание отобранных образцов верхних горизонтов основных типов почв, относящихся к доминирующим типам биогеоценозов Среднего Приобья, представлено в публикации [14]. Почвы были диагностированы как торфяная олиготрофная, торфяная мезотрофная, аллювиальная болотная торфяная и глеезем оторфованный. При этом, хотя аллювиальные и мезотрофные торфяные почвы уступают по площади распространения в регионе олиготрофным, они играют большую роль в поддержании био- и педоразнообразия [1]. В табл. 1 приведены характеристики отобранных образцов почвы. Показатель pH в среднем для всех биотопов составлял 5.2. Наибольшая величина эмиссии углекислого газа была выявлена во всех чистых фоновых образцах, что, вероятно, свидетельствует об активном мета-

Таблица 1. Характеристика отобранных образцов почвы

Образец	Содержание нефтепродуктов, %	Доля (%) нефтедеструкторов от общей численности микроорганизмов	pH	Интенсивность эмиссии CO <sub>2</sub> *
P2.1.1**	46.6	2.26	3.9	3
P2.1.2	19.4	12.92	4.0	2
P2.2.1	43.4	7.27	5.0	3
P2.2.2	31.0	2.85	4.1	3
P3	22.7	24.56	6.2	2
P4.1	25.7	27.59	5.5	2
P4.2	34.1	18.82	5.8	2
P5	14.7	13.80	5.1	2
G2.1.1	36.3	4.18	5.2	3
G2.1.2	13.3	30.29	5.1	2
G2.2.1	18.0	16.26	5.7	1
G2.2.2	45.1	40.21	5.5	1
G3	34.7	33.63	5.8	1
L2	19.1	13.74	6.2	2
M1	15.7	2.32	6.2	1
M2	25.9	47.21	4.3	2
П1	32.4	18.37	6.1	3
P1 (фон)	0.9	3.02	4.0	1
G1 (фон)	0.3	15.64	4.3	2
L1 (фон)	1.4	12.33	5.2	1
П1 (фон)	0.1	2.94	5.8	1

\* Величина эмиссии CO<sub>2</sub>: 1 – высокая, 2 – средняя, 3 – низкая (ранжирование выполнено в соответствии с результатами, описанными в [10]).

\*\* Г – торфяная олиготрофная почва (мочажина олиготрофного грядово-мочажинно-сфагнового комплекса), Р – олиготрофное сосново-кустарничково-сфагновое болото, М – торфяная мезотрофная почва (мезотрофное березово-сосновое травяно-моховое болото – мезотрофное болото), П – аллювиальная болотная почва (эвтрофное аллювиальное травяно-осоковое болото), Л – глеезем оторфованный (темнохвойно-мелколиственный лес).

близме микробного сообщества. В загрязненных образцах торфяной олиготрофной почвы высокая концентрация нефтепродуктов и низкие значения pH отрицательно влияли на количество нефтедеструкторов и интенсивность эмиссии CO<sub>2</sub>. Однако подобный эффект не наблюдался в загрязненных пробах остальных биотопов. Выявлена положительная корреляция между численностью нефтедеструкторов и показателем интенсивности эмиссии углекислого газа.

Трофимовым с соавт. показано, что в исследуемых нефтезагрязненных образцах основной вклад в образование углекислого газа, вероятно, вносят микроорганизмы-деструкторы, использующие соединения нефти в своем метаболизме [14]. Детальное изучение основных физико-химических свойств биотопов и показателей углеводородного состояния почв, а также оценка количества нефтедеструкторов позволили выбрать следующие образцы из трех биотопов: P4.1, G2.2.2, M2. В качестве

критериев отбора использована следующая совокупность свойств: низкое значение pH, содержание углеводов нефти более 25%, высокий показатель интенсивности эмиссии углекислого газа и доля нефтедеструкторов более 20%. Поскольку нефтезагрязненные образцы аллювиальной болотной почвы и глеезема оторфованного были единичными (П1 и Л2), то они также были отобраны для дальнейших экспериментов.

В результате накопительного культивирования смеси образцов почвы при 24°C было выделено 24 штамма, при 6°C – 20. Полученные чистые культуры микроорганизмов были вторично проверены на способность к росту на нефти, что позволило отобрать 14 микроорганизмов-нефтедеструкторов: 24р-61, 24-21, 7р-81, 24р-83, 24-41, 7р-72, 24-44, 7р-51, 7р-62, 7-43, 7-31, 24р-71, 24р-51, 7-41.

По данным ряда исследователей в образцах загрязненных почв с территорий действующих неф-

теперерабатывающих заводов, сельскохозяйственных угодий или промышленных площадок наблюдается доминирование следующих бактериальных родов: *Megamonas*, *Paenibacillus*, *Bacillus*, *Aquicella*, *Allicyclobacillus*, *Anaeromyxobacter*, *Bdellovibrio*, *Nitrospira*, *Oscillospira*, *Mycobacterium*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Chromobacterium*, *Xanthomonas* и *Acinetobacter* [21, 42, 53]. В настоящем исследовании были выделены представители бактерий родов *Pseudomonas* (5 штаммов), *Bacillus* (1 штамм), *Raoutella* (1 штамм), *Acinetobacter* (1 штамм) и *Kocuria* (1 штамм) (табл. 2). Виды рода *Pseudomonas* зачастую являются наиболее распространенными микроорганизмами в нефтезагрязненных почвах, что свидетельствует о значительном вкладе штаммов данного рода в процесс деградации углеводородов [20]. Выявлено, что среди выделенных штаммов кроме бактерий присутствуют 5 представителей дрожжей вида *Candida fluviatilis*. По данным Поляковой [44] отличительной особенностью таксономической структуры микробного сообщества торфов является более высокая встречаемость и разнообразие дрожжей аскомицетового аффинитета родов *Pichia*, *Debaryomyces*, *Metschnikowia*, *Candida* по сравнению с другими почвами. Можно сделать предположение, что бактерии рода *Pseudomonas* и дрожжи *Candida fluviatilis* являются специфическими микроорганизмами почвенных биотопов Среднего Приобья и могут рассматриваться как важные участники процессов биodeградации.

Для составления наиболее эффективного консорциума необходимо учитывать как особенности климата и почв региона, где планируется проведение ремедиационных мероприятий, так и общие принципы биodeградации, обеспечивающие возможность микробной деструкции субстратов-загрязнителей. На основе этого утверждения были сформулированы конкретные критерии отбора штаммов.

По данным авторов [14], для различных биотопов Среднего Приобья характерны засоленные почвы с низкими значениями pH. Кроме того, средняя температура летом в данном регионе варьирует от 7 до 35°C. Анализ результатов экспериментов по оценке способности микроорганизмов к деградации нефти в температурном диапазоне от 6 до 37°C при низких значениях pH и в присутствии хлорида натрия выявил штаммы, обладающие наиболее активным ростом в перечисленных условиях: штаммы *Candida fluviatilis* 24-21, 24p-51, 24p-71, 24p-83; *Acinetobacter calcoaceticus* 7-43; *Rhodococcus erythropolis* 24-44 и *Pseudomonas extremaustralis* 7-31 (табл. S1, S2). Следует отметить, что доминирующими в этих исследованиях были дрожжи вида *Candida fluviatilis*. Как известно, дрожжевые грибы зачастую преобладают в средах с высокой засоленностью и повышенной кислотностью.

Алифатические, разветвленные и циклоалифатические алканы, а также различные моно- и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются наиболее распространенными углеводородами, входящими в состав нефти и продуктов ее переработки. Несмотря на то, что почвенные микроорганизмы утилизируют широкий класс субстратов, для биоремедиации территорий, загрязненных таким сложным комплексом углеводородов, необходимо все же совместное участие микроорганизмов, обладающих различными генетическими системами катаболизма углеводородов. В табл. 2 представлены результаты анализа штаммов на способность к росту на различных углеводородных субстратах. Выявлено, что псевдомонады 7p-81, 7-41, 7-31 и 7p-62 способны деградировать как алифатические, так и ароматические углеводороды. Дрожжи *Candida fluviatilis* и бактерия *Rhodococcus erythropolis* 24-44 обладали наиболее активным ростом в минеральной среде с n-алканами.

Знание метаболических путей и генов, участвующих в деградации углеводородов, помогает в оптимизации подходов к биоремедиации, поэтому наличие генов деградации n-алканов и ароматических углеводородов в исследуемых штаммах определяли методом ПЦР с праймерами к последовательностям известных катаболических генов.

Исследуемые штаммы были протестированы методом ПЦР на наличие гена *alkB*, кодирующего алкан гидроксилазу, с праймерами позволяющими амплифицировать фрагмент данного гена у таких филогенетически удаленных родов, как *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Burkholderia*, *Bacillus*, *Mycobacterium*, *Amycolicococcus*, *Nocardioides*, *Prauserella*, *Micromonospora*, *Frankia*, *Alcanivorax* и др. [50]. Ген *alkB* может служить маркером для определения биоремедиационного потенциала территорий, загрязненных нефтью [50]. Специфичная амплификация гена *alkB* наблюдалась у четырех исследованных в работе штаммов: *P. extremaustralis* 7-31, *P. fluorescens* 7-41, *P. veronii* 7p-62 и *P. fluorescens* 7p-81 (табл. S3). *Rhodococcus erythropolis* 24-44 способен к росту на алканах с длиной цепи от C<sub>9</sub>, однако в данном штамме не был обнаружен ген *alkB*, кодирующий алкан гидроксилазу. Следует отметить, что способность к деградации алканов у штаммов *Rhodococcus* sp. может быть обусловлена наличием CYP-генов, также ответственных за деградацию алканов [40]. Вероятно, в штамме *Rhodococcus erythropolis* 24-44 за окисление алканов отвечают CYP гены.

Начальной стадией деградации ПАУ у большинства микроорганизмов является включение атома кислорода в ароматическое кольцо при участии гидроксилирующей диоксигеназы. Гены *phnAc* и *nahAc*, кодирующие большие субъединицы фенантрен 3,4- и нафталин 1,2-, диоксигеназ, соответственно, считаются хорошими



Таблица 2. Критерии отбора штаммов в консорциум

Наименование штамма	Видовая принадлежность	Рост							Наличие плазмид	Синтез биоПАВ	Итоговый ранг
		н-алканы	МАУ*	ПАУ	в широком температурном диапазоне	в кислых средах	в засоленных средах				
24p-51	<i>Candida fluvialtilis</i>	++	-	+	++	++	++	++	-	-	4
7-43	<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	++	++	+	+	+	++	++	-	-	4
7-31	<i>Pseudomonas extremaustralis</i>	++	+	+	+	++	+	+	+	-	4
24-44	<i>Rhodococcus erythropolis</i>	+	+	-	+	++	++	++	-	+	3
7p-81	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	++	++	++	-	-	+	+	+	-	3
7-41	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	++	-	+	+	+	++	++	+	-	3
24-21	<i>Candida fluvialtilis</i>	-	+	-	++	++	++	++	-	-	2
24p-71	<i>Candida fluvialtilis</i>	+	-	-	++	++	++	++	-	-	2
24p-83	<i>Candida fluvialtilis</i>	+	+	-	++	++	++	++	-	-	2
7p-62	<i>Pseudomonas veronii</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	-	2
24p-61	<i>Kocuria rosea</i>	+	++	-	-	-	+	+	-	-	1
24-41	<i>Raoultella planticola</i>	++	-	-	+	+	+	+	-	-	1
7p-72	<i>Candida fluvialtilis</i>	+	-	-	+	+	+	+	-	-	1
7p-51	<i>Pseudomonas putida</i>	+	+	++	-	-	-	-	+	+	1

\* МАУ – моноциклический ароматический углеводород, ПАУ – полициклический ароматический углеводород, биоПАВ – биологическое поверхностно-активное вещество.

Примечание. Для этих категорий, а также для способности к росту в разных условиях каждому штамму присваивали один из трех уровней: низкий, умеренный и высокий (обозначения в табл. 2: “-”, “+”, “++” соответственно). Для двух категорий, синтез биоПАВ и наличие плазмид, вводили два уровня: наличие или отсутствие соответствующего свойства (обозначения в табл. 2: “-”, “+” соответственно). Итоговый ранг присваивался штаммам на основе обобщенной оценки их уровня по всем критериям. Всего было выделено 4 ранга (обозначения в табл. 2: “1-4”, где “4” – наилучшее соответствие всем критериям). Самый низкий ранг “1”, соответствующий микроорганизмам, плохо подходящим для включения в консорциум, был присвоен четырем штаммам, следующий ранг “2” – также четырем штаммам.

**Таблица 3.** Данные субстратной специфичности наиболее перспективных микроорганизмов-деструкторов

Штаммы	Дизельное топливо	Нафталин	β-Метилнафталин	Фенантрен	Антрацен	Пирен	Флуорен	Камфора	Бензол	Этилбензол	Фенол	4-Метилкатехол	Протокатехоат	Гексан	Октан	Нонан	Декан	Ундекан	Додекан	Гексадекан	Салицилат	
24-21	3*							1				3	0.5								3	
24p-51	3	2	1	3													3	3	3	3	0.5	
24p-71	3	1		1						0.5									3	1		
24p-83	3								2								2	2	2	2	0.5	
24p-61	3			0.5					2	1	2			2	1	2	2			1		
24-44	3																3	3	3	3		
24-41	2								2	2						2		2				
7p-72	2														0.5				2	2		
7-43	3	2					0.5					2	3		3	0.5			3	3	0.5	
7-41	1	3	3					0.5							3	0.5	2	0.5	3	3	0.5	
7p-62	1	3	3									1	2		3	2	1				0.5	
7-31	3	2	2										3	2	2	2	2	3	3	3	0.5	
7p-51	2	1	1	3	1	1	0.5			0.5					1	0.5	0.5	1	1	1	3	
7p-81	0.5	3	3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2			2		0.5	3	2	3	1	0.5	

\* 3 – максимальный показатель роста на субстрате, 2 – средний показатель роста на субстрате, 1 – рост на субстрате, 0.5 – слабый рост на субстрате.

маркерами для оценки биодegradационного потенциала микрофлоры загрязненных нефтью и нефтепродуктами почв [34, 52]. Ни в одном из исследуемых образцов не наблюдалось специфичной амплификации гена *phnAc*. При амплификации гена большой субъединицы нафталин 1,2-диоксигеназы ПЦР-продукты соответствующего размера были получены только в случае псевдомонад: 7-31, 7-41, 7p-51, 7p-62 и 7p-81.

Штаммы *P. putida* 7p-51 и *P. fluorescens* 7p-81 способны к росту как на нафталине, так и на фенантрена в качестве единственного источника углерода и энергии. Однако по результатам ПЦР-анализа в данных штаммах присутствует только последовательность гена большой субъединицы нафталин 1,2-диоксигеназы. Известно, что нафталин 1,2-диоксигеназа обладает широкой субстратной специфичностью и может участвовать в окислении более высокомолекулярных ПАУ, таких как фенантрен, антрацен и бифенил [31, 47]. Вероятно, в этих штаммах расщепление кольца фенантрена также происходит при участии нафталин 1,2-диоксигеназы.

Салицилат служит ключевым интермедиатом в путях катаболизма многих ароматических углеводородов [22, 24, 27, 33]. Для изучения генетического контроля деградации салицилата у исследу-

емых штаммов проводили ПЦР-анализ на присутствие следующих катаболические гены: *nahG*, *nahH* и *nagG*, которые кодируют салицилат 1-гидроксилазу, катехол 2,3-диоксигеназу и большую субъединицу оксигеназного компонента салицилат 5-гидроксилазы соответственно. При амплификации гена *nagG* ПЦР-продуктов не было получено ни с одним из исследуемых образцов. Последовательности генов салицилат 1-гидроксилазы, *nahG*, а также гена катехол 2,3-диоксигеназы, *nahH*, были обнаружены только у штаммов рода *Pseudomonas*: 7-31, 7-41, 7p-51, 7p-62 и 7p-81.

Пять штаммов псевдомонад – *P. extremaustralis* 7-31, *P. fluorescens* 7-41, *P. putida* 7p-51, *P. veronii* 7p-62 и *P. fluorescens* 7p-81 – одновременно содержат последовательности генов *nahAc*, *nahG*, а также гена *nahH*, что свидетельствует о присутствии в данных штаммах “классических” оперонов катаболизма нафталина [5].

Известно, что гены, ответственные за катаболизм различных ксенобиотиков, могут иметь как хромосомную локализацию, так и располагаться на конъюгативных плазмидах большого размера [30, 45]. Для детекции плазмидной ДНК в исследуемых штаммах использовали два подхода: щелочной лизис и пульс-электрофорез в агарозных блок-вставках. Комбинация этих двух методов поз-

воляет достоверно определить наличие в штамме плазмид даже относительно большого размера (более 200 т. п. н.). У пяти штаммов, относящихся к роду *Pseudomonas* (*P. extremaustralis* 7-31, *P. fluorescens* 7-41, *P. putida* 7p-51, *P. veronii* 7p-62 и *P. fluorescens* 7p-81), были обнаружены плазмидные ДНК размером более 180 т. п. н. Так как ни одним из двух вышеперечисленных подходов не удалось обнаружить плазмидные ДНК у оставшихся девяти штаммов, то можно с уверенностью утверждать об отсутствии плазмид в следующих штаммах: *Candida fluviatilis* 24-21, *Raoutella planticola* 24-41, *Candida fluviatilis* 24p-51, *Kocuria rosea* 24p-61, *Candida fluviatilis* 24p-71, *Candida fluviatilis* 24p-83, *Acinetobacter calcoaceticus* 7-43, *Candida fluviatilis* 7p-72, *Rhodococcus erythropolis* 24-44. Наличие гена *nahH* является косвенным свидетельством плазмидной локализации катаболических оперонов [48], весьма вероятно, что у исследуемых штаммов псевдомонад гены биodeградации нафталина также расположены на плаزمидах.

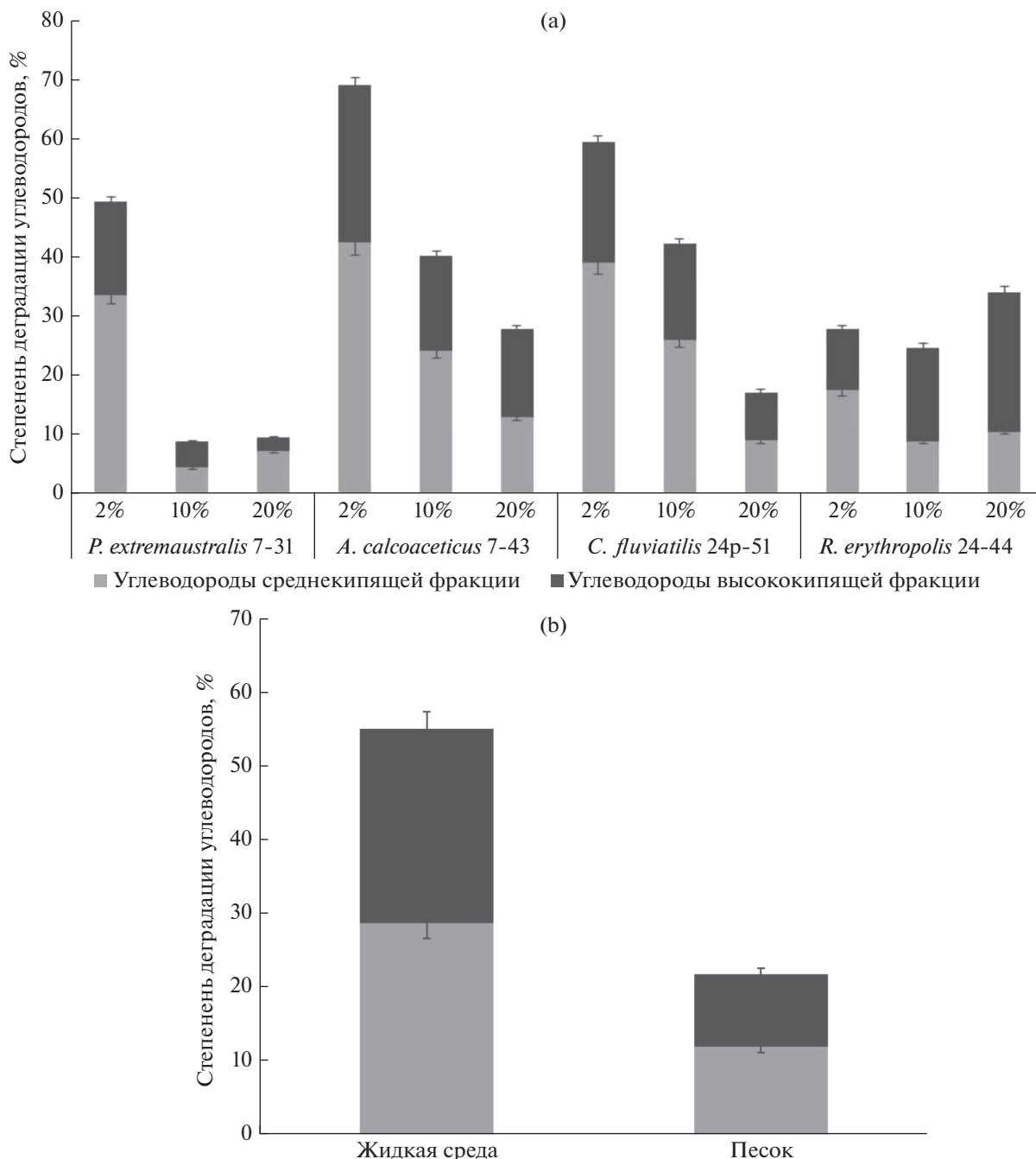
Микроорганизмы обладают различными механизмами для обеспечения эффективного потребления углеводородных субстратов, например, такими как образование поверхностно-активных веществ [35]. БиоПАВ являются амфифильными соединениями, способными значительно снижать поверхностное и межфазное натяжение. Способность к продукции таких соединений широко распространена среди нефтеокисляющих микроорганизмов [16, 38]. Наличие в ростовой среде биоПАВ обеспечивает эмульгирование нерастворимых в воде субстратов, к которым относятся углеводороды [37]. Такой механизм, как предполагается, способствует увеличению биодоступности субстрата для клеток, что облегчает его использования в качестве источника углерода и энергии, а, следовательно, позволяет повысить эффективность биodeградации в целом [41]. В качестве важнейшего критерия отбора продуцентов биоПАВ рассматривается уменьшение поверхностного натяжения культуральной среды не менее чем до 40 мН/м [51]. Среди исследуемых микроорганизмов, только для одного штамма, *Rhodococcus erythropolis* 24-44, было отмечено существенное снижение поверхностного натяжения (до  $30 \pm 1$  мН/м) (табл. S4), что свидетельствует о его способности к продукции эффективных биоПАВ.

Таким образом, были сформулированы следующие критерии, по которым производился отбор наиболее эффективных штаммов в итоговый консорциум: наличие широкого спектра окисляемых субстратов различных классов; способность к росту на углеводородах в широком температурном диапазоне; способность к росту на углеводородах в кислых средах; способность к росту на углеводородах при повышенном содержании соли; наличие плазмид; способность к продукции биоПАВ.

Спектр окисляемых субстратов оценивали отдельно для трех классов соединений: алканы, МАУ (моноциклические ароматические углеводороды) и ПАУ. Наиболее перспективными для включения в состав консорциума являлись штаммы, получившие высокие ранги “3” и “4”: *Candida fluviatilis* 24p-51, *Rhodococcus erythropolis* 24-44, *Acinetobacter calcoaceticus* 7-43, *Pseudomonas fluorescens* 7-41, *Pseudomonas extremaustralis* 7-31 и *Pseudomonas fluorescens* 7p-81. В процессе выполнения экспериментов была выявлена плохая осаждаемость клеток штамма 7p-81, что очень затрудняет получение биомассы для препарата. Кроме того, для меньшей конкуренции в метаболизме штаммов целесообразно включать микроорганизмы разных родов, поэтому в состав консорциума вошли штаммы *Candida fluviatilis* 24p-51, *Rhodococcus erythropolis* 24-44, *Acinetobacter calcoaceticus* 7-43 и *Pseudomonas extremaustralis* 7-31.

Отобранные штаммы были проанализированы в отношении эффективности деградации различных фракций нефти. Наблюдалось постепенное снижение деградационной активности штаммов *Acinetobacter calcoaceticus* 7-43 и *Candida fluviatilis* 24p-51 с увеличением уровня исходной концентрации нефти (рис. 1а). Деградационная активность штамма *Pseudomonas extremaustralis* 7-31 резко, в 5 раз, уменьшалась с увеличением количества нефти в среде с 2 до 10%. Деградация нефти штаммом *Rhodococcus erythropolis* 24-44 практически не изменялась с увеличением концентрации нефти в среде, однако менялось соотношение убыли углеводородов разных фракций: при высоких концентрациях штамм обладал большей активностью в отношении углеводородов высококипящей фракции нефти.

В модельных системах с 2% нефти была проведена качественная и количественная оценка остаточного содержания ПАУ (табл. S5). В системе со штаммом 24p-51 выявили наибольшее снижение концентрации нафталина и дибенз(а, h)антрацена. Штамм 7-31 активно потреблял нафталин, флуорантен, дибенз(а, h)антрацен и бензо(g,h,i)перилен. Для штамма 7-43 обнаружили наибольшее уменьшение количества нафталина, антрацена, флуорантена, бенз(а)антрацена, бенз(а)пирена и дибенз(а, h)антрацена. Для системы со штаммом 24-44 не выявлено значительного изменения концентрации ПАУ, в то же время родококк значительно деградировал n-алканы как среднекипящей, так и высококипящей фракций углеводородов нефти (табл. S6). Исходя из суммарных значений остаточных концентраций ПАУ (табл. S5), наибольшая общая деградация ПАУ выявлена в модельных системах со штаммом 7-31 по сравнению с контролем без микроорганизмов. Следует отметить, что к среднекипящей фракции углеводородов нефти относятся нафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен и антрацен. Причем полученные результаты соотносятся с наличием генов



**Рис. 1.** Степень деградации углеводородов разных фракций в жидкой минеральной среде с разным содержанием нефти (а) и в жидкой минеральной среде и песке с 10% нефти (б) относительно контрольных систем без микроорганизмов за 10 сут при температуре 24°C. Планки погрешностей обозначают стандартное отклонение для трех биологических повторов.

деградации ПАУ, обнаруженных у штамма *Pseudomonas extremaustralis* 7-31, что, вероятно, и обусловило наибольшую убыль ароматических углеводородов.

Основой большинства биопрепаратов для очистки территорий и акваторий от нефтяных загрязнений являются живые клетки микроорганизмов, сохранившие высокую активность

ферментных систем биodeградации компонентов нефти. Получение биомассы жизнеспособных бактерий (культивирование) является основным этапом получения биопрепарата. От качества полученного биоматериала зависит и эффективность биоремедиации. В то же время стадия культивирования микроорганизмов — одна из самых затратных: расходы на питательные

Таблица 4. Культивирование штаммов консорциума и получение сухих препаратов

Штамм	Время роста, ч	Вес концентрированной биомассы, г	Численность микроорганизмов, КОЕ/мл в концентрированной биомассе	Вес сухого препарата, г	Численность микроорганизмов, КОЕ/г сухого препарата
<i>Candida fluviatilis</i> 24p-51	20	140	$2.2 \times 10^{10}$	82	$1.8 \times 10^9$
<i>Rhodococcus erythropolis</i> 24-44	22	150	$1.9 \times 10^{10}$	98	$1.1 \times 10^{11}$
<i>Acinetobacter calcoaceticus</i> 7-43	18	160	$2.0 \times 10^{10}$	71	$1.6 \times 10^{10}$
<i>Pseudomonas extremaustralis</i> 7-31	16	110	$5.2 \times 10^9$	88	$2.5 \times 10^9$

среды, электроэнергию для биореакторов и т. д. составляют большую часть себестоимости готового биопрепарата. Поэтому на заключительном этапе работы проводили отработку режимов культивирования штаммов микробного консорциума. В табл. 4 представлены результаты по разделному глубинному культивированию штаммов микробного консорциума. Длительность процесса составляла от 16 до 22 ч. Численность микроорганизмов в концентрированных суспензиях составляла более  $1 \times 10^9$  КОЕ/мл, что свидетельствует о сбалансированности химического состава питательных сред и оптимально подобранных условиях культивирования штаммов. Куюкиной с соавт. [6] было продемонстрировано совместное культивирование микроорганизмов одного рода. Однако подобный подход невозможно было использовать в нашей работе, так как условия для оптимального роста бактерий и дрожжей микробного препарата значительно различались.

Одним из критических параметров, определяющих качество бактериальных препаратов, используемых в различных отраслях, является сохранение числа жизнеспособных клеток (КОЕ) в процессе высушивания. Важнейшую роль для успешного решения задачи стабилизации КОЕ является выбор оптимальной композиции защитных сред (криопротекторов). В составе защитных сред основную роль играют две группы веществ: углеводно-белковые структуры, определяющие кристаллическую структуру при замораживании продуктов, и группа антиоксидантов. В качестве антиоксиданта использовали глутамат натрия в количестве 5%, продемонстрировавшего высокую эффективность в работе [9]. Численность жизнеспособных микроорганизмов в полученных сухих препаратах варьировала от  $10^9$  до  $10^{11}$ .

На основе полученных результатов был приготовлен сухой препарат, включающий штаммы, входящие в состав консорциума. Численность в концентрате составила –  $1.5 \times 10^{10}$  КОЕ/г

сухого препарата. Через 1 мес. хранения сухого препарата консорциума при температуре 6°C численность микроорганизмов сократилась в 1.2 раза, что свидетельствует о высокой эффективности хранения биомассы микроорганизмов-деструкторов.

Для оценки качества полученного сухого препарата микробного консорциума были проведены модельные лабораторные эксперименты. Результаты анализа (рис. 1b) продемонстрировали более равномерное потребление углеводов разных фракций нефти, как в жидкой минеральной среде, так и в песке, по сравнению с рис. 1a (уровень загрязнения 10%). Убыль нефти в жидкой минеральной среде составила 56%, что превышало показатели, полученные для отдельных микроорганизмов (рис. 1a). Деградация нефти микробным консорциумом в жидкой среде происходила в 2 раза быстрее по сравнению с песком. Вероятно, при активном перемешивании жидкой минеральной среды увеличивались доступ кислорода и равномерность распределения углеводов в системе, что способствовало ускоренному потреблению углеводов микроорганизмами консорциума. Для обеспечения эффективности деградации углеводов нефти микробным консорциумом в почвенных системах необходима периодическая вспашка почвы и увеличение срока рекультивации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа физиолого-биохимических и генетических свойств выделенных и идентифицированных штаммов-деструкторов углеводов нефти составлен алгоритм разработки микробного консорциума для очистки нефтезагрязненных территорий Среднего Приобья. В состав микробного консорциума вошли следующие штаммы – *Candida fluviatilis* 24p-51, *Rhodococcus erythropolis* 24-44, *Acinetobacter calcoaceticus* 7-43 и *Pseudomonas extremaustralis* 7-31.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена частично в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 121041300098-7, частично в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Способность микроорганизмов деградировать нефть в температурном диапазоне 6–37°C и значении pH 4–5.

Таблица S2. Способность микроорганизмов деградировать нефть при температуре 24°C и 3%-ном хлориде натрия.

Таблица S3. Результаты ПЦР-анализа ключевых генов катаболизма алифатических и ароматических углеводов и размер обнаруженных плазмид.

Таблица S4. Поверхностное натяжение культуральной среды при выращивании микроорганизмов на различных субстратах.

Таблица S5. Остаточное содержание полициклических ароматических углеводов в модельных системах с минеральной средой и 2% сырой нефти.

Таблица S6. Остаточное содержание алканов в модельных системах с минеральной средой и 2% сырой нефти.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аветов Н.А., Кузнецов О.Л., Шишконова Е.А. Почвы олиго-мезотрофных и мезотрофных болот бореального пояса Западной Сибири: возможность геоботанической диагностики в рамках типа торфяных мезотрофных почв // Почвоведение. 2021. № 5. С. 568–581. <https://doi.org/10.31857/S0032180X21030023>
2. Аветов Н.А., Шишконова Е.А. Загрязнение нефтью почв таежной зоны Западной Сибири // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2011. № 68. С. 45–55.
3. Ветрова А.А., Иванова А.А., Филонов А.Е., Забелин В.А., Гафаров А.Б., Соколов С.Л., Нечаева И.А., Пунтус И.Ф., Боронин А.М. Биодеструкция нефти отдельными штаммами и принципы составления микробных консорциумов для очистки окружающей среды от углеводов нефти // Известия Тульского гос. ун-та. Естественные науки. 2013. № 2. С. 241–257.
4. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практическое руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 270 с.
5. Измалкова Т.Ю., Сазонова О.И., Соколов С.Л., Кошелева И.А., Боронин А.М. Плазмиды биодеградации нафталина и салицилата P-7 группы несовместимости в штаммах флуоресцирующих псевдомонад // Микробиология. 2005. № 3(74). С. 342–348.
6. Куюкина М.С., Ившина И.Б. Пат. РФ № 2180276 // Бюл. изобр. 2002. № 7.
7. Маниатис Т., Фрич Э., Самбрук Д. Методы генетической инженерии. Молекулярное клонирование. М.: Мир, 1984. 480 с.
8. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии: ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. М., 1998.
9. Петриков К.В. Биологические поверхностно-активные вещества, продуцируемые микроорганизмами-нефтедеструкторами родов *Pseudomonas* и *Rhodococcus*. 2011. 136 с.
10. Практикум по почвоведению / Под ред. Н.Ф. Ганжары. М.: Агроконсалт, 2002. 280 с.
11. Сазонова О.И., Ветрова А.А., Гафаров А.Б., Соколов С.Л. Выделение эпифитных штаммов *Aureobasidium pullulans*, продуцирующих высокомолекулярные внеклеточные полисахариды. // Известия Тульского гос. ун-та. Естественные науки. 2017. № 4. С. 24–31.
12. Сазонова О.И., Ветрова А.А., Стрелецкий Р.А., Гафаров А.Б., Кошелева И.А., Филонов А.Е., Соколов С.Л. Штаммы *Pseudomonas extremaustralis* 7–31 и *Pseudomonas fluorescens* 7–41, деградирующие алифатические и ароматические углеводороды // Известия Тульского гос. ун-та. Естественные науки. 2019. № 3. С. 31–43.
13. Середина В.П., Колесникова Е.В., Кондыков В.А., Непотребный А.И., Огнев С.А. Особенности влияния нефтяного загрязнения на почвы средней тайги Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 2017. № 5. С. 108–112.
14. Трофимов С.Я., Арзамасова А.В., Кинжаев Р.Р., Аветов Н.А., Карпухин М.М. Минерализация органического вещества нефтезагрязненных и фоновых почв Среднего Приобья в лабораторных условиях // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2021. № 2. С. 51–56.
15. Alonso R., Martín A., Peláez T., Marín M., Rodríguez-Creixéns M., Bouza E. An improved protocol for pulsed-field gel electrophoresis typing of *Clostridium difficile* // J. Medical Microbiology. 2005. V. 2(54). P. 155–157. <https://doi.org/10.1099/jmm.0.45808-0>
16. Antoniou E., Fodelianakis S., Korkakaki E., Kalogerakis N. Biosurfactant production from marine hydrocarbon-degrading consortia and pure bacterial strains using crude oil as carbon source // Frontiers in Microbiology. 2015. V. 06. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00274>
17. Barron M.G., Vivian D.N., Heintz R.A., Yim U.H. Long-term ecological impacts from oil spills: Comparison of Exxon Valdez, Hebei Spirit, and Deepwater Horizon // Environmental Science & Technology. 2020. V. 11(54). P. 6456–6467. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05020>

18. BLAST: B. L. A. S. T.  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/BLAST>
19. Brooijmans R.J.W., Pastink M.I., Siezen R.J. Hydrocarbon-degrading bacteria: the oil-spill clean-up crew // *Microbial Biotechnology*. 2009. V. 6(2). P. 587–594.  
<https://doi.org/10.1111/j.1751-7915.2009.00151.x>
20. Cabral L., Giovanella P., Pellizzer E.P., Teramoto E.H., Kiang C.H., Sette L.D. Microbial communities in petroleum-contaminated sites: Structure and metabolisms // *Chemosphere*. 2022. V. 2(286). P. 131752.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131752>
21. Dasgupta A., Saikia R., Handique P.J. Mapping the bacterial community in Digboi oil refinery, India by high-throughput sequencing approach // *Current Microbiology*. 2018. V. 11(75). P. 1441–1446.  
<https://doi.org/10.1007/s00284-018-1541-x>
22. Davies J., Evans W. Oxidative metabolism of naphthalene by soil pseudomonads. The ring-fission mechanism // *Biochemical J*. 1964. V. 2(91). P. 251–261.  
<https://doi.org/10.1042/bj0910251>
23. Derguine-Mecheri L., Kebbouche-Gana S., Djenane D. Biosurfactant production from newly isolated *Rhodotorula* sp. YBR and its great potential in enhanced removal of hydrocarbons from contaminated soils // *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2021. V. 1(37). P. 18.  
<https://doi.org/10.1007/s11274-020-02983-3>
24. Doddamani H.P., Ninnekar H.Z. Biodegradation of carbaryl by a *Micrococcus* species // *Current Microbiology*. 2001. V. 1(43). P. 69–73.  
<https://doi.org/10.1007/s002840010262>
25. Elumalai P., Parthipan P., Huang M., Muthukumar B., Cheng L., Govarthanam M., Rajasekar A. Enhanced biodegradation of hydrophobic organic pollutants by the bacterial consortium: Impact of enzymes and biosurfactants // *Environmental Pollution*. 2021. V. 289. P. 117956.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117956>
26. Evans C.G.T., Herbert D., Tempest D.W. The continuous cultivation of microorganisms: 2. Construction of a chemostat // *Methods in Microbiology*. 1970. V. 2. P. 277–327.
27. Evans W., Fernley H., Griffiths E. Oxidative metabolism of phenanthrene and anthracene by soil pseudomonads. The ring-fission mechanism // *Biochemical J*. 1965. V. 3(95). P. 819–831.  
<https://doi.org/10.1042/bj0950819>
28. GeneJET PCR Purification Kit [Электронный ресурс]. URL: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/K0702>
29. Germida J.J., Frick C.M., Farrell R.E. Phytoremediation of oil-contaminated soils // *Developments in Soil Science*. 2002. V. 28. P. 169–186.  
[https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(02\)80015-0](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(02)80015-0)
30. Herrick J.B., Stuart-Keil K.G., Ghiorse W.C., Madsen E.L. Natural horizontal transfer of a naphthalene dioxygenase gene between bacteria native to a coal tar-contaminated field site // *Applied and Environmental Microbiology*. 1997. V. 6(63). P. 2330–2337.  
<https://doi.org/10.1128/aem.63.6.2330-2337.1997>
31. Kiyohara H., Torigoe S., Kaida N., Asaki T., Iida T., Hayashi H., Takizawa N. Cloning and characterization of a chromosomal gene cluster, pah, that encodes the upper pathway for phenanthrene and naphthalene utilization by *Pseudomonas putida* OUS82 // *J. Bacteriology*. 1994. V. 8(176). P. 2439–2443.  
<https://doi.org/10.1128/jb.176.8.2439-2443.1994>
32. Koshlaf E., Ball A. Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments // *AIMS Microbiology*. 2017. V. 1(3). P. 25–49.  
<https://doi.org/10.3934/microbiol.2017.1.25>
33. Larkin M.J., Day M.J. The metabolism of carbaryl by three bacterial isolates, *Pseudomonas* spp. (NCIB 12042 & 12043) and *Rhodococcus* sp. (NCIB 12038) from garden soil // *J. Applied Bacteriology*. 1986. V. 3(60). P. 233–242.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1986.tb01078.x>
34. Laurie A.D., Lloyd-Jones G. Quantification of *phnAc* and *nahAc* in contaminated New Zealand soils by competitive PCR // *Applied and Environmental Microbiology*. 2000. V. 5(66). P. 1814–1817.  
<https://doi.org/10.1128/AEM.66.5.1814-1817.2000>
35. Ławniczak Ł., Woźniak-Karczewska M., Loibner A.P., Heipieper H.J., Chrzanowski Ł. Microbial degradation of hydrocarbons – basic principles for bioremediation: A review // *Molecules*. 2020. V. 4(25). P. 856.  
<https://doi.org/10.3390/molecules25040856>
36. Li X., Zhao L., Adam M. Biodegradation of marine crude oil pollution using a salt-tolerant bacterial consortium isolated from Bohai Bay, China // *Marine Pollution Bulletin*. 2016. V. 1(105). P. 43–50.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.02.073>
37. Markande A.R., Patel D., Varjani S. A review on biosurfactants: properties, applications and current developments // *Bioresource Technology*. 2021. V. 330. P. 124963.
38. Mehetre G.T., Dastager S.G., Dharme M.S. Biodegradation of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons by pure and mixed cultures of biosurfactant producing thermophilic and thermo-tolerant bacteria // *Science of the Total Environment*. 2019. V. 679. P. 52–60.
39. Mnif S., Chamkha M., Sayadi S. Isolation and characterization of *Halomonas* sp. strain C2SS100, a hydrocarbon-degrading bacterium under hypersaline conditions // *J. Applied Microbiology*. 2009. V. 3(107). P. 785–794.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2009.04251.x>
40. Nie Y., Chi C.-Q., Fang H., Liang J.-L., Lu S.-L., Lai G.-L., Tang Y.-Q., Wu X.-L. Diverse alkane hydroxylase genes in microorganisms and environments // *Scientific Reports*. 2014. V. 1(4). P. 4968.
41. Patel S., Homaei A., Patil S., Daverey A. Microbial biosurfactants for oil spill remediation: pitfalls and potentials // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2019. V. 1(103). P. 27–37.  
<https://doi.org/10.1007/s00253-018-9434-2>
42. Patel V., Sharma A., Lal R., Al-Dhabi N.A., Madamwar D. Response and resilience of soil microbial communities inhabiting in edible oil stress/contamination from industrial estates // *BMC Microbiology*. 2016. V. 1(16). P. 50.  
<https://doi.org/10.1186/s12866-016-0669-8>
43. Perdigão R., Almeida C.M.R., Santos F., Carvalho M.F., Mucha A.P. Optimization of an autochthonous bacteri-

- al consortium obtained from beach sediments for bioremediation of petroleum hydrocarbons // *Water*. 2020. V. 1(13). P. 66.  
<https://doi.org/10.3390/w13010066>
44. *Poliakova A.V., Chernov I.I., Panikov N.S.* Yeast biodiversity in hydromorphic soils with reference to grass-Sphagnum swamp in Western Siberia and the hammocky tundra region (Barrow, Alaska) // *Mikrobiologiya*. 2001. V. 5(70). P. 714–720.  
<https://doi.org/10.1023/A:1012328710111>
  45. *Rosselló-Mora R.A., Lalucat J., García-Valdés E.* Comparative biochemical and genetic analysis of naphthalene degradation among *Pseudomonas stutzeri* strains // *Applied and Environmental Microbiology*. 1994. V. 3(60). P. 966–972.  
<https://doi.org/10.1128/aem.60.3.966-972.1994>
  46. *Sambrook J., Russell D.W.* Molecular cloning: A laboratory manual. N.Y.: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 2001. 2100 p.
  47. *Sanseverino J., Applegate B.M., King J.M., Sayler G.S.* Plasmid-mediated mineralization of naphthalene, phenanthrene, and anthracene // *Applied and Environmental Microbiology*. 1993. V. 6(59). P. 1931–1937.  
<https://doi.org/10.1128/aem.59.6.1931-1937.1993>
  48. *Timmis K.N., Lehrbach P.R., Harayama S., Don R.H., Mermod N., Bas S., Leppik R., Weightman A.J., Reincke W., Knackmuss H.J.* Analysis and manipulation of plasmid-encoded pathways for the catabolism of aromatic compounds by soil bacteria. Boston, MA: Springer US, 1985. P. 719–739.
  49. *Tyagi M., Fonseca M.M.R. da, Carvalho C.C.C.R. de.* Bioaugmentation and biostimulation strategies to improve the effectiveness of bioremediation processes // *Biodegradation*. 2011. V. 2(22). P. 231–241.  
<https://doi.org/10.1007/s10532-010-9394-4>
  50. *Viggor S., Juhanson J., Jõesaar M., Mitt M., Truu J., Vedler E., Heinaru A.* Dynamic changes in the structure of microbial communities in Baltic Sea coastal seawater microcosms modified by crude oil, shale oil or diesel fuel // *Microbiological Research*. 2013. V. 7(168). P. 415–427.  
<https://doi.org/10.1016/j.micres.2013.02.006>
  51. *Walter V., Sylđatk C., Hausmann R.* Screening concepts for the isolation of biosurfactant producing microorganisms. N.Y.: Springer N.Y., 2010. P. 1–13.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4419-5979-9\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-5979-9_1)
  52. *Yang Y., Wang J., Liao J., Xie S., Huang Y.* Abundance and diversity of soil petroleum hydrocarbon-degrading microbial communities in oil exploring areas // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2015. V. 4(99). P. 1935–1946.  
<https://doi.org/10.1007/s00253-014-6074-z>
  53. *Zhou Z.-F., Wang M.-X., Zuo X.-H., Yao Y.-H.* Comparative investigation of bacterial, fungal, and archaeal community structures in soils in a typical oilfield in Jinchang, China // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2017. V. 1(72). P. 65–77.  
<https://doi.org/10.1007/s00244-016-0333-1>
  54. *Zinjarde S., Apte M., Mohite P., Kumar A.R.* *Yarrowia lipolytica* and pollutants: Interactions and applications // *Biotechnology Advances*. 2014. V. 5(32). P. 920–933.  
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.04.008>

## Development of a Microbial Consortium for Bioremediation of Oil-Contaminated Soils of the Middle Ob Region

A. A. Vetrova<sup>1, \*</sup>, S. Ya. Trofimov<sup>2</sup>, R. R. Kinzhaev<sup>2</sup>, N. A. Avetov<sup>2</sup>, A. V. Arzamazova<sup>2</sup>,  
 I. F. Puntus<sup>1</sup>, O. I. Sazonova<sup>1</sup>, S. L. Sokolov<sup>1</sup>, R. A. Streletskii<sup>2</sup>, K. V. Petrikov<sup>1</sup>,  
 Ya. A. Delegan<sup>1</sup>, V. A. Samoylenko<sup>1</sup>, and A. E. Filonov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal Research Center “Pushchino Scientific Center for Biological Research of the Russian Academy of Sciences”,  
 G.K. Skryabin Institute of Biochemistry and Physiology of Microorganisms of the Russian Academy of Sciences,  
 Pushchino, Moscow Region, 142290 Russia

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Soil Science, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: phdvetrova@gmail.com

Hydrocarbon-degrading microorganisms identified as representatives of the genera *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Acinetobacter*, *Kocuria*, *Raoultella* and *Candida* were isolated from oil-contaminated soil samples of the Middle Ob region. They were screened for the ability to degrade various classes of hydrocarbons in a wide temperature range (6–37°C), in acidic media (up to pH 4) and at increased salinity (up to 3%), for the ability to produce biosurfactants and for the presence of genes encoding enzymes responsible for hydrocarbon degradation. A microbial consortium was compiled as the basis of a biological preparation for bioremediation of oil-contaminated soils of the Middle Ob region, including strains of *Candida fluvialis* 24p-51, *Rhodococcus erythropolis* 24-44, *Acinetobacter calcoaceticus* 7-43 and *Pseudomonas extremaustralis* 7-31. The modes of cultivation and lyophilization of biomass were selected for these microorganisms. The efficiency of oil hydrocarbons degradation by the developed microbial consortium was evaluated in laboratory model systems. The degree of oil degradation by the microbial consortium in the liquid mineral medium was 56%, in the model soil – 22% for 10 days at 24°C.

**Keywords:** microorganisms-oil destructors, hydrocarbon-oxidizing activity, biopreparation