

**ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ХВОЕ *PINUS SYLVESTRIS*
В УСЛОВИЯХ ГРАДИЕНТНОГО АЭРАЛЬНОГО ПОТОКА
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО
ПРОИЗВОДСТВА (КАРАБАШСКАЯ ГЕОТЕХНИЧЕСКАЯ СИСТЕМА,
ЮЖНЫЙ УРАЛ)**

П.Г. Аминов

*Институт минералогии Уральского отделения Российской академии наук, г.
Миасс*

Ключевые слова и фразы: загрязнение; накопление; тяжелые металлы; хвоя сосны.

Аннотация: Рассмотрены особенности накопления металлов хвоей сосны в зависимости от расстояния до источника выбросов загрязняющих веществ. Установлены связи между концентрациями металлов в хвое и количеством доступных элементов в почве. Охарактеризованы особенности накопления металлов разновозрастной хвоей.

Введение

Биогеохимические исследования в настоящее время стали неотъемлемой частью изучения природных и техногенно измененных систем. П.В. Елпатьевский говорил о геотехнических системах (ГТС), как о природно-техногенных полигонах для исследований геохимических процессов, которые можно рассматривать как нецеленаправленные эксперименты, поставленные современным промышленным производством [2]. Ярким примером такого техногенного полигона является Карабашская ГТС. Катастрофическая экологическая ситуация в районе г. Карабаш является одной из самых сложных на всей территории Южного Урала. В 1910 г. здесь начал работать медеплавильный завод, что стало началом аэрального воздействия на экосистему. За последние сто лет в районе сформировалась техногенная аномалия площадью более 1500 км². В настоящее время район отнесен к зоне экологического бедствия [1].

Целью данной работы явилось исследование закономерностей накопления тяжелых металлов ассимилирующими органами сосны в зависимости от расстояния до источника эмиссии, количества доступных элементов в почве и возраста отобранной хвои.

Объекты и методы. Объектом исследования послужила сосна (*Pinus Sylvestris*), произрастающая в зоне влияния Карабашского медеплавильного завода. Была отобрана сосновая хвоя как непосредственно под факелом выбросов, так и в нарастающем удалении от него по розе ветров. Опробовано 17 площадок, ближайшая из которых находится в 0,5 км от источника эмиссии, а самые дальние к С-СВ на 25 км и к Ю на 32 км. Работы на природно-техногенном полигоне дополнялись таким же комплексом исследований на фоновом участке с аналогичной геоморфологией, климатическими условиями и растительным покровом, но с несколько отличающейся литологической основой, находящемся вне зоны воздействия источника тяжелых металлов на удалении свыше 50 км.

Ассимилирующие органы играют роль регуляторного звена в функционировании растительных организмов и весьма чувствительны к изменению условий произрастания [3, 8].

На основе химического состава ассимилирующих органов древесных растений может быть выявлен дефицит или токсичность элементов для растений и проведена диагностика состояния лесного фитоценоза [7, 9]. Несмотря на относительно малую долю хвои в массе отдельно взятого дерева (до 10 %), ее биохимическая роль, как фотосинтезирующего органа, представляющего собой основной источник образования важнейших органических соединений, чрезвычайно велика. Благодаря большой площади листовой поверхности и активно протекающим ростовым процессам, хвоя способна накапливать большие количества тяжелых металлов, поступающих как с аэральным потоком, так и с корневым поглощением почвенных растворов, что делает ее важным звеном в биогеохимическом цикле металлов.

Отбор проб производили с сосен 100–150-летнего возраста. Все деревья были представительны для деревьев в точке наблюдения, то есть отбирали пробы только со здоровых живых растений, на которых не наблюдалось некротических тканей, механических повреждений, признаков болезней. Хвою разбирали по возрастным классам до 4-го года включительно. После сушки при комнатной температуре и озоления в муфельной печи при 450° С, пробы вскрывали смесью кислот (HCl+HNO₃).

Для определения количества тяжелых металлов в почве, находящихся в подвижной форме, использовали стандартную методику вытеснения ацетатно-аммонийным раствором [4].

Концентрации элементов Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Cd, Ba, Sr, Li, Al, Ca определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии в пламенном варианте атомизации на приборе AAS Perkin-Elmer 3110. Этот метод анализа обеспечивает предел обнаружения микроэлементов порядка 0,1–0,01 мкг/мл. Низкое содержание элементов, особенно Pb и Cd, определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Analyst 300 с электротермической атомизацией. Анализы выполнены в аккредитованном Центре коллективного пользования по исследованию минерального сырья Института минералогии УрО РАН (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001. 514536).

Результаты и обсуждение. В сосновой хвое наблюдается резкое уменьшение концентраций тяжелых металлов с удалением от медеплавильного завода (рис. 1).

Это может объясняться наличием гравиметрического барьера. В Карабашской ГТС связь содержания тяжелых металлов с расстоянием до источника эмиссии (а значит и с уровнем техногенного воздействия) аппроксимируется уравнением степенной функции с отрицательным показателем. Такая связь хорошо прослеживается при сравнении коэффициентов контрастности металлов в хвое (отношение концентрации металла в ткани растения аномального местообитания к концентрации в той же ткани растения из фонового металла). Для Fe значения коэффициентов контрастности достигают 4 фоновых значений в зоне мощного техногенного воздействия. Содержание Cu в буферной зоне повышается в 3–4 раза, в импактной – до 17 раз. Аналогичные закономерности выявлены и для других типоморфных элементов-загрязнителей Карабашской ГТС Zn, Pb и Cd. Концентрации Zn и Cd увеличиваются в 2–3 раза в буферной зоне и до 7 раз в импактной. Наибольшие значения коэффициента контрастности наблюдается для Pb – в импактной зоне в хвое накапливается до 51 фоновой концентрации этого элемента, хотя в буферной зоне превышения составляют 5–8 раз.

Проведено точечное изучение водных смывов с хвои. Доля Fe, Mn и Cu, выходящих в раствор смывов, составляла не более 5 % от валового состава хвои. Механизм поступления Zn видимо более сложный, так как, например, в смывы техногенной территории выходило не более 7 % этого металла, тогда как на фоновых территориях эти значения достигали 30 %. Неясности с механизмами поступления и накопления Zn отмечались ранее другими исследователями]. Количественный вклад сухого осаждения до сих пор не ясен в связи с методологическими трудностями [10]. Малый процент выхода элементов в раствор позволяет предположить, что накопление металлов в хвое можно отнести за счет внутритканевого поглощения.

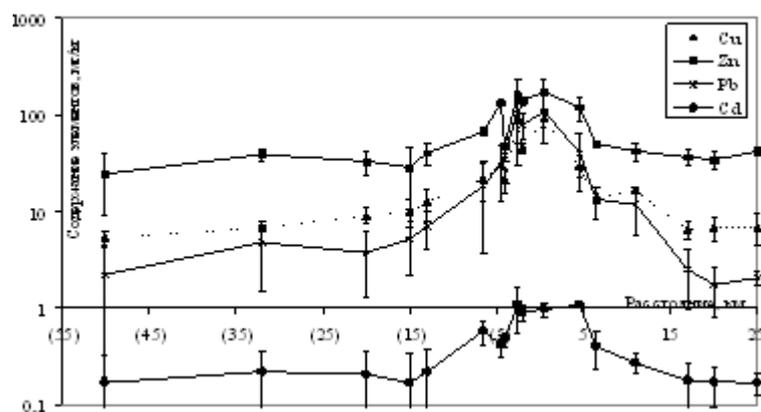


Рис. 1. Зависимость содержания тяжелых металлов в хвое от расстояния до источника загрязнения

Таблица 1

Связи концентраций металлов в однолетней хвое сосны конкретной площадки с подвижной формой нахождения их в верхнем слое гумусово-аккумулятивного горизонта почв этой площадки

		От содержания металлов в почве					
		Fe	Mn	Cu	Zn	Pb	Cd
Зависимость накопления металлов в однолетней хвое	Fe	0,350	-0,365	0,523	0,429	0,532	0,318
	Mn	0,194	-0,226	0,400	0,394	0,094	0,256
	Cu	0,515	-0,441	0,882	0,844	0,627	0,727
	Zn	0,506	-0,218	0,821	0,885	0,618	0,809
	Pb	0,517	-0,368	0,885	0,885	0,618	0,767
	Cd	0,685	-0,300	0,838	0,806	0,741	0,682

Косвенным подтверждением внутритканевого поглощения металлов может служить связь накопления с доступным количеством металлов в почвах (табл. 1).

Самая тесная связь ($r > 0,70$, $p < 0,05$, $n = 16$) наблюдается для основных элементов-выбросов: Cu-Zn-Pb-Cd. Накопление их в почве за многолетний период настолько велико, что происходит интенсивное поглощение этих элементов в количествах, выше необходимых растению. Не исключено значительное фолитарное поглощение этих металлов, особенно в зоне техногенеза.

Видно, что накопление Mn и Fe в хвое не связано с уровнями подвижных их форм в почве, то есть накопление этих металлов происходит независимо от того, какое количество элемента «доступно» для растения. Значит, растение накапливает Fe и Mn и постоянно перераспределяет его между тканями, даже если наблюдается недостаток этого элемента в почве. Не обнаружено ни отрицательной корреляции, ни вообще какой-либо значимой корреляции между парой этих металлов в хвое, что еще раз ставит под сомнение общепринятое мнение об антагонизме этих элементов. Полагаем, что соотношение Fe:Mn в ткани растения зависит не столько от антагонистических связей, сколько от степени участия этих элементов в процессах роста конкретной ткани, и, следовательно, от возраста исследуемого органа. На рис. 2 хорошо прослеживается тенденция увеличения концентраций Fe в стареющих тканях, тогда, как Mn склонен к накоплению в молодых тканях с интенсивным ростом.

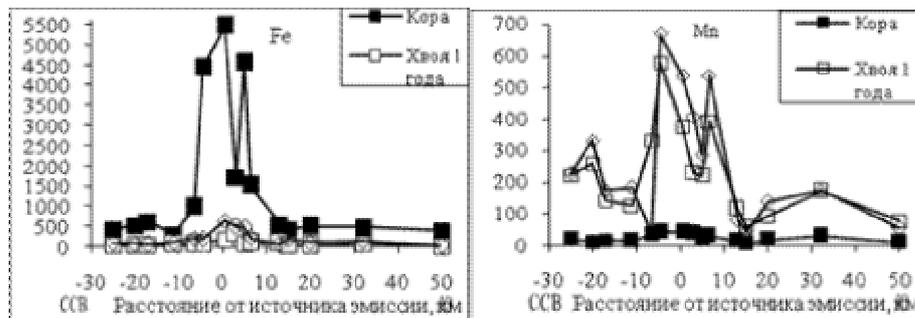


Рис. 2. Содержание железа в молодых (хвоя 1 и 2 года) и стареющих (кора) тканях

Это наблюдение подтверждается и при изучении микроэлементного состава разновозрастной хвои. На бокс-диаграммах распределения средних значений (рис. 3), хорошо видно увеличение концентраций Fe с возрастом хвои как на фоновых территориях, так и в импактной зоне. Концентрации марганца возрастают пропорционально возрасту только в фоновой и буферной зонах, а в импактной зоне повышение концентраций Mn наблюдается только во второй год жизни хвои, а далее происходит их снижение. Это может объясняться тем, что в фоновых и буферных условиях активность хвои сохраняется вплоть до четвертого года включительно, в то время как в зоне техногенного воздействия аномальное накопление металлов приводит к снижению жизнеспособности хвои, ее участия в ростовых процессах, что проявляется в перераспределении Mn из стареющей хвои в более молодые ткани, либо выносу этого элемента при вымывании. Установлено, что средний возраст хвои фоновых территорий обычно составляет порядка 5–6 лет [10]. Вблизи источников загрязнения накопление тяжелых металлов и дефицит элементов питания приводят к уменьшению возраста хвои сосны до 2–3 лет. В Карабашской ГТС в импактной зоне хвоя четвертого класса возраста встречалась единично, поэтому на бокс-диаграммах импактной зоны для средних содержаний металлов в хвое 4-возрастного класса наблюдается такая большая область стандартной ошибки. В радиусе первых километров от завода сохранность хвои уменьшается до двух лет, что затрудняет исследование закономерностей накопления металлов разновозрастной хвоей.

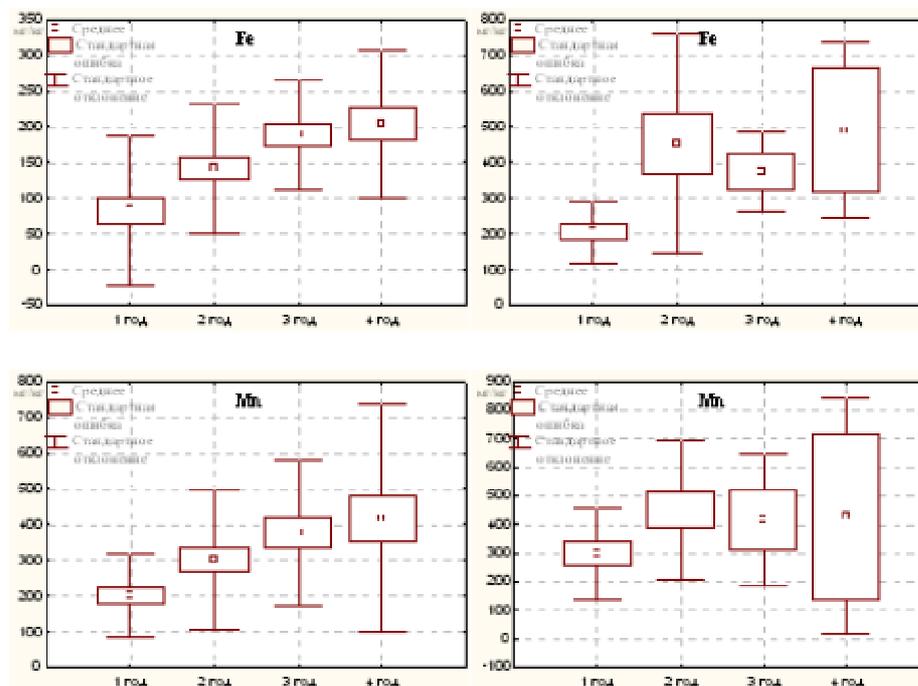


Рис. 3. Распределение металлов: слева для фоновой и буферной зон, справа – импактная зона

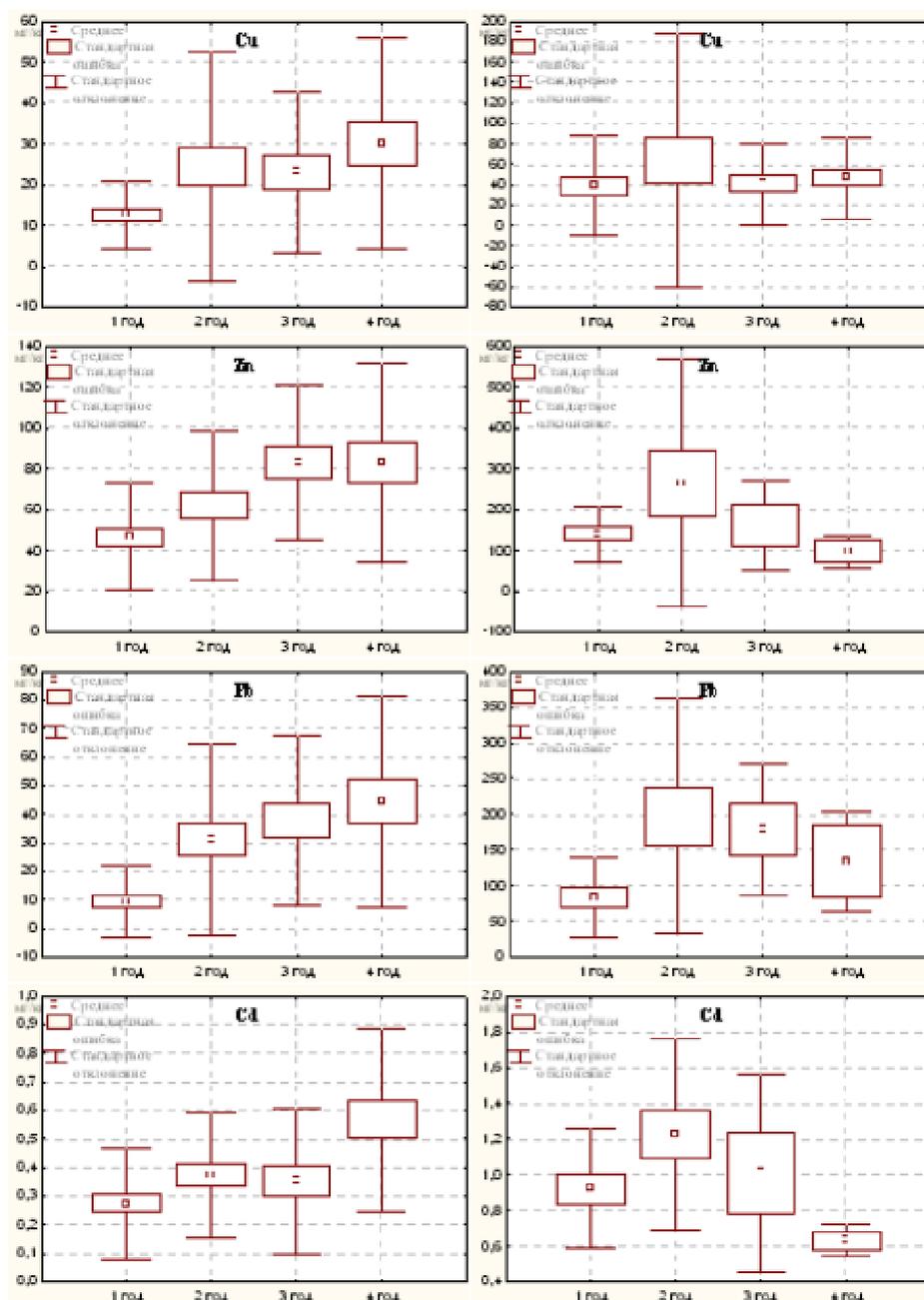


Рис. 4. Распределение металлов:
слева для фоновой и буферной зон, справа – импактная зона

Одним из факторов уменьшения сохранности хвои является накопление в ней тяжелых металлов до уровней, превышающих токсический эффект, что ведет к повреждению отдельных хвоинок в виде хлорозов и некрозов, до полного отмирания хвои. Некоторые исследователи полагают, что критический предел, после которого происходит гибель хвойных пород, наступает при превышении концентраций цветных металлов в хвое по сравнению с контрольной величиной в 50–100 раз. По данным Т.В. Череньковой, критический предел концентрации металлов в ассимилирующих органах сосны, сопровождаемый гибелью деревьев, наступает на порядок раньше (Ni – 30–35 раз, Cu – 10–15 раз) [5]. Повышенные уровни аккумуляции металлов в ассимилирующих органах сосны (Ni > 100, Cu > 50 мг/кг) вызывают усыхание деревьев, разрушение древостоев и полную гибель лесных экосистем. Именно таким значениям соответствует среднее содержание Cu в хвое второго года в Карабашской ГТС. В импактной зоне наблюдается резкое увеличение токсикантов (Cu, Zn, Pb, Cd) во второй

год жизни хвои, а затем наблюдается либо отмирание хвои, либо снижение концентраций за счет вымывания этих элементов при разрушении кутикулы (рис. 4). Это позволяет отнести полученные средние значения содержания металлов второго года (Cu – 65, Zn – 265, Pb – 190, Cd – 1,2 мг/кг) к их пороговым значениям для Карабашской ГТС. Широкие вариации стандартного отклонения средних значений для вышеперечисленных металлов свидетельствуют о высоком уровне приспособленности сосны к загрязнению и наличию неизученных еще механизмов блокировки токсического действия поглощенных металлов в зависимости от влияния других факторов среды, питательного режима или защитных механизмов самого растения (барьерные функции, избирательный перенос и переотложение и выведение металлов из зон роста). Для деревьев фоновых зон и буферной зоны характерно закономерное увеличение концентраций металлов с возрастом хвои. Некоторое понижение средних значений наблюдается при сравнении распределения концентраций Cu и Cd в хвое третьего возрастного класса (рис. 4).

Выводы

В Карабашской ГТС связь содержания тяжелых металлов в хвое с расстоянием до источника эмиссии, а значит и с уровнем техногенного воздействия, аппроксимируется уравнением степенной функции с отрицательным показателем, что может быть связано с особенностями осаждения пылей выбросов медеплавильного завода в связи с наличием гравиметрического барьера, а также их химического, минерального и гранулометрического состава.

Для сосняков подзоны южной тайги установлена линейная зависимость накопления металлов хвоей текущего года, прошлогодней хвоей и корой от количества подвижных форм тяжелых металлов в почвах верхнего слоя гумусово-аккумулятивного горизонта.

Установлены тесные связи ($r > 0,70$, $p < 0,05$, $n = 16$) накопления хвоей сосны между основными химическими элементами выбросов: Cu-Zn-Pb-Cd. Предлагается пересмотреть общепринятые представления об антагонизме Fe-Mn, Zn-Fe, Zn-Cu. Прослеживается тенденция увеличения концентраций Fe в стареющих тканях, тогда как Mn склонен к накоплению в молодых тканях с интенсивным ростом.

Значения средних содержаний тяжелых металлов (Cu – 65, Zn – 265, Pb – 190, Cd – 1,2 мг/кг) в хвое второго года в Карабашской ГТС, можно считать пороговыми, выше которых наступает токсический эффект.

При рассмотрении распределения точечных концентраций металлов в разновозрастной хвое, было выявлено, что связь их с возрастом хвои аппроксимируется уравнением экспоненциальной функции.

Список литературы

1. Белогуб, Е.В. Карабашский рудный район : материалы к путеводителю геолого-экологической экскурсии / Е.В. Белогуб, В.Н. Удачин, Г.Г. Кораблев. – Миасс : Имин УрО РАН, 2003. – 40 с.
2. Елпатьевский, П.В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах / П.В. Елпатьевский. – М. : Наука, 1993. – 253 с.
3. Лукина, Н.В. Питательный режим лесов северной тайги: природные и техногенные аспекты / Н.В. Лукина, В.В. Никонов. – Апатиты : Изд-во Кольского научного центра РАН, 1998. – 316 с.
4. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л.А. Воробьевой. – М. : ГЕОС, 2006. – 400 с.
5. Черненкова, Т.В. Закономерности аккумуляции тяжелых металлов сосной обыкновенной в фоновых и техногенных местообитаниях / Т.В. Черненкова // Лесоведение. – 2004. – № 2. – С. 25–35.
6. Сухарева, Т.А. Химический состав и морфометрические характеристики хвои ели сибирской на Кольском полуострове в процессе деградиционной сукцессии лесов / Т.А. Сухарева, Н.В. Лукина // Лесоведение. – 2004. – № 2. – С. 36–43.

7. Сухарева, Т.А. Макро- и микроэлементы в хвое ели сибирской (*Picea Obovata Ledeb.*) в условиях аэротехногенного загрязнения на Кольском полуострове / Т.А. Сухарева // Кольский полуостров на пороге третьего тысячелетия: проблемы экологии. – Апатиты : КНЦ РАН, 2003. – С. 151–158.

8. Михайлова, Т.А. Влияние промышленных выбросов на ассимиляционный аппарат и фотосинтез в сосновых насаждениях Восточной Сибири / Т.А. Михайлова, Н.С. Бережная, О.В. Игнатъева, О.В. Шергина, Г.Г. Суворова, Л.С. Янькова // Успехи современной биологии. – 2006. – Т. 126. – № 2. – С. 213–224.

9. Афанасьева, Л.В. Влияние аэротехногенного загрязнения на накопление тяжелых металлов в хвое сосны обыкновенной в бассейне р. Селенги / Л.В. Афанасьева, В.К. Кашин, Т.А. Михайлова, Н.С. Бережная // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – Т. 15. – № 1. – С. 25–31.

10. Щербенко, Т.А. Поглощение элементов сосной и елью в лесных экосистемах северной тайги в условиях атмосферного загрязнения : автореф. дис. ... канд. биол. наук / Т.А. Щербенко. – М. : МГУ, 2008. – 20 с.

© П.Г. Аминов, 2009