

А.С. Боев, Ф.А. Дмитриев

**ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ПОЧВ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ О. ВАЛААМ
НЕФТЕПРОДУКТАМИ И ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

A.S. Boev, F.A. Dmitriev

**SOILS AND PLANTS CONTAMINATION ASSESSMENT FROM HEAVY METAL
AND PETROLEUM PRODUCTS POLLUTION IN VALLAM ISLAND**

Представлены данные о содержании нефтепродуктов и тяжелых металлов в образцах почвы и растений, отобранных на о. Валаам в летний период 2010 г. Для определения использовались флуориметрический и вольтамперометрический методы анализа. Рассмотрены некоторые закономерности поглощения растениями нефтепродуктов и тяжелых металлов из почвенного покрова. Высказано предположение об опасности для экосистем острова локальных источников загрязнения (автотранспорт и монастырская свалка мусора).

Ключевые слова: нефтепродукты, тяжелые металлы, Валаамский архипелаг, почвенный покров, растительность.

The data on the content of petroleum products and heavy metals in soil and plant samples selected on Valaam island in summer 2010 are presented. To perform these data fluorimetric and voltammetric analysis methods have been used. Some characteristics of absorption of petroleum products and heavy metals from soil by plants have been considered. The assumption about threat of local source of pollution (motor transport and the monastery landfills) is made.

Key words: petroleum products, heavy metals, Valaam archipelago, soils, plants.

Введение

Как единственный в своем роде памятник природы, о. Валаам с давних пор вызывает интерес специалистов самых различных областей и направлений [8]. Его своеобразие и неповторимость проявляются буквально во всем – от геологической истории до многообразия растительного и животного мира. Весьма значимой частью экосистемы Валаама являются почвы – важнейшее звено биологического и геохимического циклов, звено чрезвычайно емкое и инерционное, дающее немалый вклад в устойчивость биогеоценозов. В случае антропогенного загрязнения почва служит фильтром на пути различных загрязняющих веществ, обезвреживая или резко ограничивая их подвижность. Но в этом отношении защитная способность почвы не беспредельна. Особенно для почв Валаама – их маломощность порождает уязвимость к нарушениям. Поэтому необходимо знать, как значительно их загрязнение – ведь в настоящее время помимо воздействия региональных источников загрязнения (транспорт и промышленность Карелии), экосистемы о. Валаам несомненно подвергаются воздействию местных источников, а также испытывают рекреационную нагрузку, связанную с туризмом и православным паломничеством.

Материалы и методы

Для оценки воздействия местных источников загрязнения было назначено шестнадцать точек. Часть из них расположена в местах, в наибольшей степени подверженных загрязнению (основные источники загрязнения на о. Валаам: главная монастырская дорога, монастырская свалка мусора, поселок), вторая группа точек – в местах, менее подверженных загрязнению (расположенных на удалении до 400 м либо у менее опасных источников), третья группа – на наибольшем удалении от мест, подверженных загрязнению (схема расположения точек отбора проб представлена на рис. 1). Пробы почвы отбирались методом конверта не глубже 10 см, предпочтительно из гумусо-аккумулятивного горизонта. Каждому почвенному разрезу давалось описание, определялся тип почвы (табл. 1).

Таблица 1

Описание точек отбора проб

Номер точки отбора	Расположение точки отбора	Тип почвы
1	Мониторинговый участок научно-учебной станции РГГМУ №1	Ржавозем
2	Мониторинговый участок научно-учебной станции РГГМУ №2	Дерновая литогенная
3	Берег озера Лещевого	Бурозем оторфованный
4	Берег озера Крестового	Аллювиальная опесчаненная
5	Берег озера Антониевского	Бурозем
6	50 м на северо-восток от поселка	Бурозем
7	50 м на юг от пристани в Никоновской бухте	Бурая лесная оподзоленная
8	От монастырской свалки мусора 75 м на юго-запад	Сильноподзолистая двучленная
9	Протока 50 м от монастырской свалки мусора	-
10	Монастырская свалка мусора	-
11	Пристань в Монастырской бухте	Дерновая литогенная
12	Лиственничная аллея у поселка	Дерновая неполноразвитая
13	Старая пожарная часть	Урбанозем
14	50 м к югу от склада ГСМ	Дерновая неполноразвитая
15	Монастырская автобаза (действующая)	Урбанозем
16	Перекресток главной монастырской и военной дорог	Дерновая неполноразвитая

Для оценки содержания загрязняющих веществ в растениях отбиралась смешанная проба, составленная из 3-15 индивидуальных проб. На анализ отбирались следующие виды растений: звездчатка ланцетолистная, вейник тростниковый, полынь белая, три вида марьянника – лесной, луговой, дубравный.

пряжения. Графическое изображение этой зависимости называют вольтамперограммой. Анализ вольтамперограммы даёт информацию о качественном и количественном составе анализируемого раствора. Для регистрации вольтамперограмм нужна электролитическая ячейка, состоящая из индикаторного электрода (иногда его называют рабочим электродом) и электрода сравнения.

При определении содержания гумуса использовался метод И.В. Тюрина, основанный на окислении гумуса 0,4N сернокислотным раствором бихромата калия. Для обеспечения полноты окисления к навеске почвы приливают заведомый избыток бихромата. Оставшийся после окисления бихромат оттитровывают солью Мора. По разности между объемом соли Мора, пошедшим на титрование хромовой смеси в холостой смеси (без почвы) и в опыте с почвой, находят количество соли Мора, предположительно эквивалентное содержанию гумуса во взятой навеске. Окисление происходит в сильноокислительной среде и сопровождается восстановлением шестивалентного хрома в трехвалентный.

Анализ полученных данных

Было обнаружено, что в точках отбора, принимаемых за наименее загрязненные (№1, 2, 4, 5), содержание нефтепродуктов в почве составляет 10-50 мг/кг, в предположительно наиболее загрязненных точках (№9, 10, 11, 13, 15, 16) – 140-390 мг/кг, во всех прочих – 30-120 мг/кг (рис. 2). Установлено, что в отношении загрязнения нефтепродуктами наиболее опасной оказалась неправильно организованная монастырская свалка мусора (точка №10). Также весомый вклад в загрязнение вносит главная монастырская дорога (точки №11, 16, ощущается влияние на точке №3). По значениям концентрации нефтепродуктов в точках №6 и №12, расположенных очень близко от поселка, видно, что негативное влияние местных источников загрязнения резко убывает с расстоянием (за 100-200 м концентрация уменьшается на порядок).

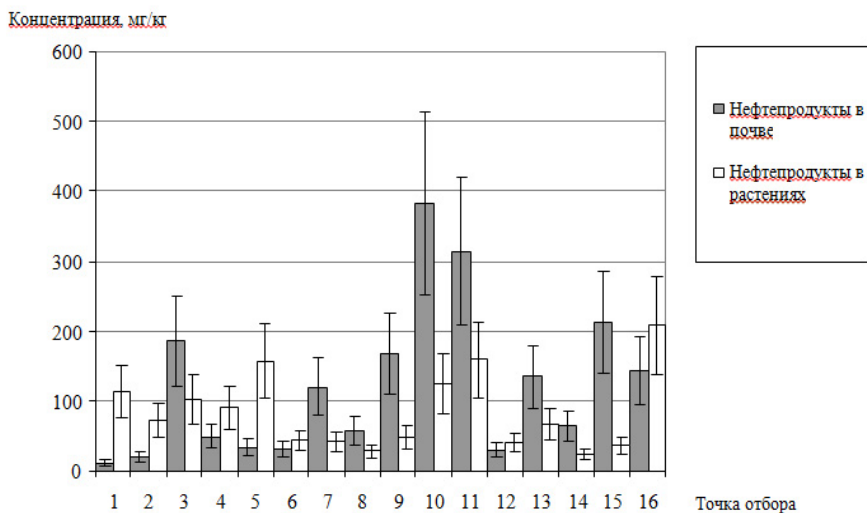


Рис. 2. Содержание нефтепродуктов в почве и растениях.

В соотношении содержания нефтепродуктов в почвах и растительности выявлены некоторые тенденции — в наименее загрязненных точках содержание нефтепродуктов в растениях возрастает относительно содержания в почвах от 2 до 5 раз, тогда как в наиболее загрязненных точках картина прямо противоположная — в растениях концентрация убывает по сравнению с почвой в 2-5 раз. Среди образцов в последней группе существуют расхождения — в точках №3, 7, 8, 14 соотношение подобно наблюдаемому в наиболее загрязненных точках — только концентрация уменьшается меньше, в 1,5-3 раза; в точках же №6 и №12 концентрация даже возрастает (примерно в 1,3 раза — но в пределах погрешности). Такие значения концентраций также подтверждают резкое убывание негативного влияния источников загрязнения в поселке.

Содержание гумуса наименьшее в точках, относящихся к группе наиболее загрязненных — от 1,52 до 4,52 %, значительно больше в группе наименее загрязненных (рис. 3).

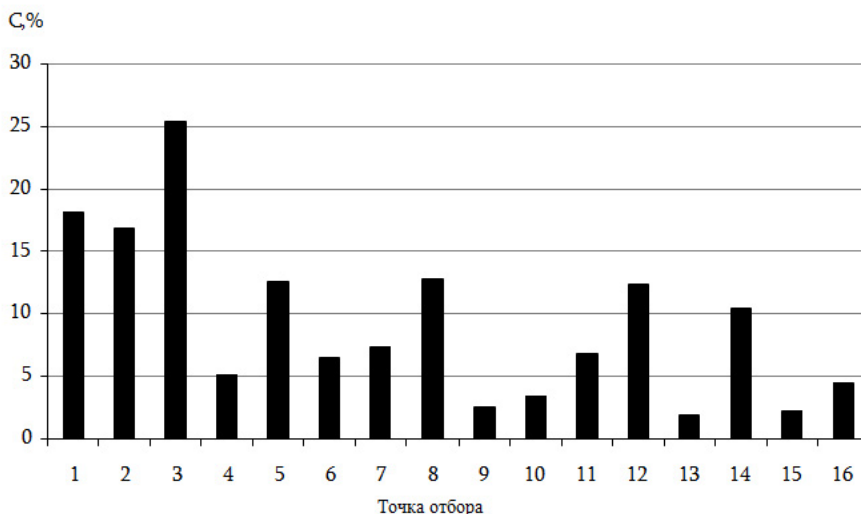


Рис. 3. Содержание $C_{орг}$, %.

В некоторых случаях внутри групп точек (№9, 10, 11, 13, 15, 16) концентрации нефтепродуктов в растениях повышаются согласно содержанию гумуса. Также можно предположить, что влияние содержания гумуса на концентрацию нефтепродуктов в растениях проявляется в группе менее загрязненных точек (№ 3, 6, 7, 8, 12, 14). Тогда, вероятно, это объясняется свойством гумуса ускорять обмен веществ растений — путем уменьшения вязкости раствора и увеличения проницаемости мембран [5].

В точках, принимаемых за наименее загрязненные, содержание свинца в почвах принимает значения от 0,5 до 5,6 мг/кг, в самых загрязненных составляет 9-200 мг/кг, во всех прочих — 6,5-50 мг/кг. В отношении меди — в наименее загрязненных точках составляет до 3,3 мг/кг, в самых загрязненных — 0,75-26 мг/кг, во всех прочих — до 13,6 мг/кг.

Нами было обнаружено, что в наименее загрязненных точках концентрация кадмия в почвах принимает значения до 0,23 мг/кг, в самых загрязненных — до 0,73 мг/кг, во всех прочих — до 0,09 мг/кг. И, наконец, цинк: в наименее загрязненных точках до 2,5 мг/кг, в самых загрязненных — до 37,5 мг/кг, во всех прочих — до 26,1 мг/кг.

В случае тяжелых металлов границы между группами точек не столь четкие либо практически отсутствующие — распределение тяжелых металлов более сложное, чем у нефтепродуктов, видимо, обусловленное также и естественным содержанием и отличными от таковых для нефтепродуктов источниками поступления.

Размах значения содержания меди не слишком велик (и составляет немногим более 20 мг/кг), особенно в сравнении с размахом значений содержания свинца. По всей видимости, антропогенное воздействие в отношении загрязнения медью не слишком велико. Самым загрязненным медью местом оказалась автобаза монастыря (точка №15, рис. 4). Прочие значения концентрации нефтепродуктов меньше как минимум в 2-3 раза. Превышений ПДК не обнаружено.

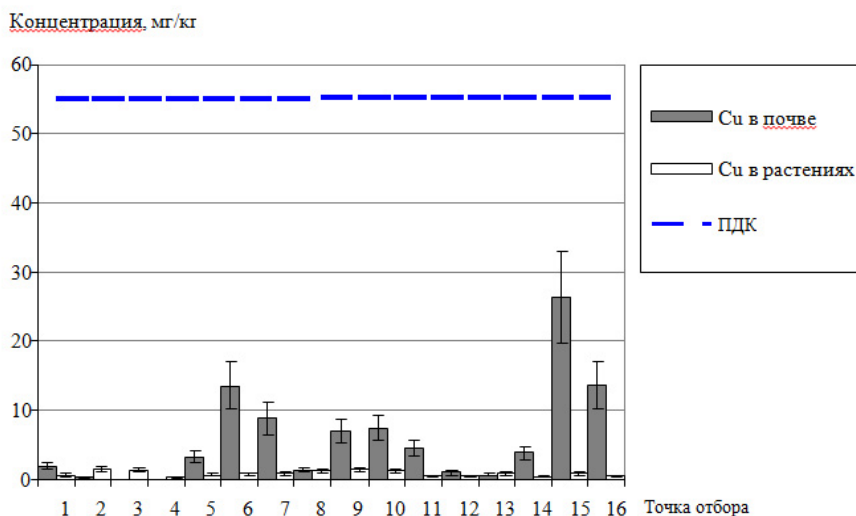


Рис. 4. Содержание меди в почве и растениях.

Найдено, что содержание меди в растениях находится примерно на одном уровне — вне зависимости от содержания в почве. Так, при содержании меди в почве меньше нижнего предела обнаружения в растениях меди накапливается не меньше, чем при содержании в почвах в несколько десятков мг/кг (точки №16 и №15). Надо полагать, что это связано с физиологическими потребностями растений — медь считается необходимым микроэлементом [1] и является элементом среднего биологического накопления [4].

Очень велик размах значений содержания свинца (достигает 200 мг/кг), что говорит о значительном антропогенном влиянии на пространственное распределение этого металла. Найдено, что наиболее загрязнены свинцом места, связанные

с автомобильным транспортом — автобаза монастыря (точка №15), главная монастырская дорога (точка №11). Обнаружены превышения ПДК — в точках №11, 12, 13, 15. Превышения в 1,5-6 раз (рис. 5).

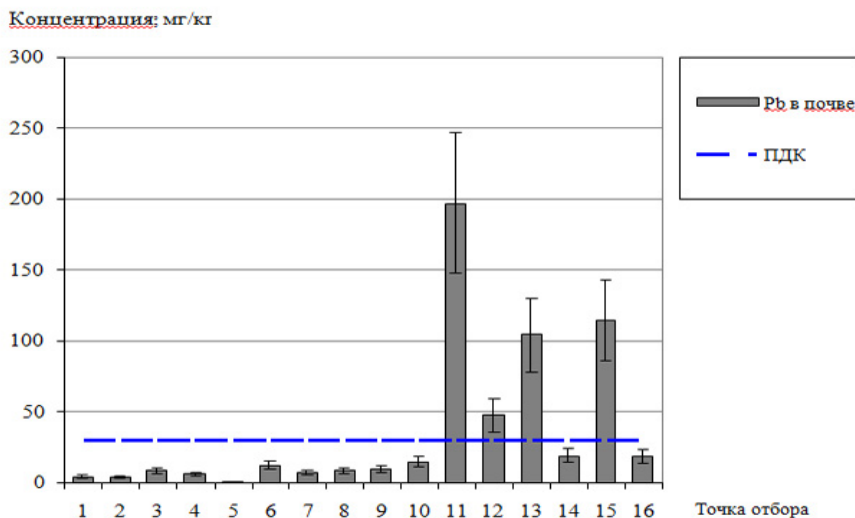


Рис. 5. Содержание свинца в почве.

Было обнаружено, что разница в концентрациях свинца между почвой и растительностью достигает трех порядков (рис. 6). Вероятно, это объясняется преобладанием недоступной для растений — водонерастворимой — формы свинца [2] и тем, что свинец наиболее прочно связывается почвенным гумусом по сравнению с медью, кадмием и цинком [3]. Кроме того, свинец относится к элементам слабого биологического накопления [4].

Содержание кадмия в почвах весьма мало — чаще всего меньше нижнего предела обнаружения (<0,05 мг/кг), размах очень мал — менее 1 мг/кг. Максимум концентрации приходится на старую пожарную часть (точка №13). Можно предположить, что это связано с неправильной эксплуатацией кадмиево-никелевых аккумуляторов. Но в целом загрязнение кадмием незначительно (рис. 7).

Кадмий растениями поглощается очень активно. Обнаружено, что за исключением точек у монастырской свалки мусора и старой пожарной части (точки №10 и №13) концентрация в растениях превышает концентрацию в почве. Это, вероятно, связано с тем, что прочность адсорбции кадмия твердой фазой почвы не слишком сильна, и большая часть валового содержания кадмия является доступной для растений [2].

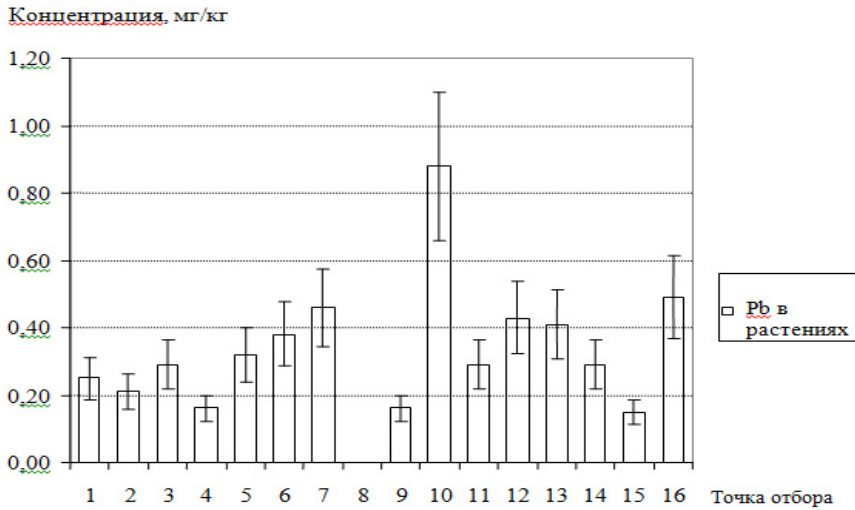


Рис. 6. Содержание свинца в растениях.

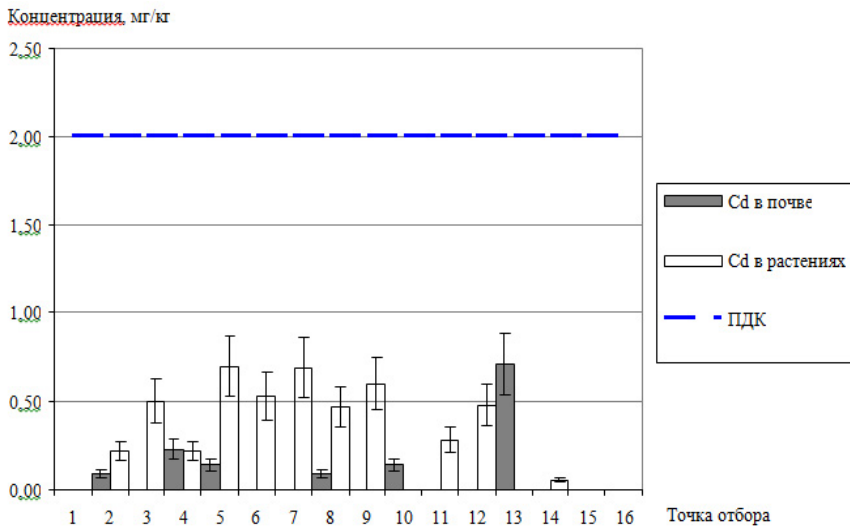


Рис. 7. Содержание кадмия в почве и растениях.

Распределение цинка в почвах напоминает распределение свинца – наибольшие концентрации также в местах явного загрязнения (кроме точки №12). Особенно сильно загрязнение цинком проявляется у монастырской свалки мусора (в точке №10 концентрация достигает 37,5 мг/кг). Превышений ПДК не обнаружено (рис. 8).

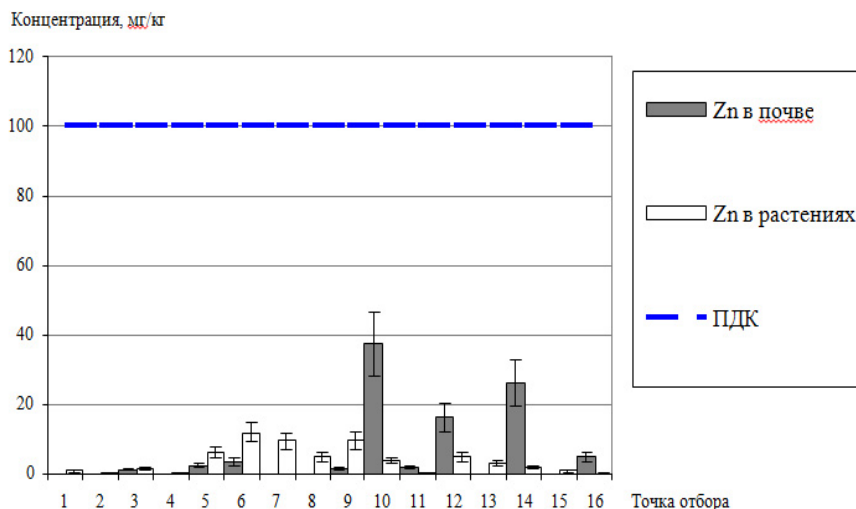


Рис. 8. Содержание цинка в почве и растениях.

В растениях концентрация цинка почти всегда возрастает по сравнению с концентрацией в почвах – кроме точек явного загрязнения (№10, №16). Такое положение дел обусловлено большой важностью цинка для растений [1], а также тем, что большая часть валового содержания цинка находится в доступной для растений форме – обменной [2].

Заключение

Распределение нефтепродуктов в почвах формируется под влиянием местных источников загрязнения, что обуславливает значения концентрации до нескольких сотен миллиграмм на килограмм. Там, где влияние местных источников убывает, значения концентрации понижаются больше чем на порядок.

На распределение металлов в почвах в значительной степени (особенно в отношении свинца) влияют антропогенные факторы. Наибольшие концентрации свинца в почвах вызваны влиянием автотранспорта (главная монастырская дорога и автобаза монастыря). Размах значений концентраций меди в почвах не столь велик, как у свинца, видимо здесь антропогенные факторы оказывают свое воздействие в меньшей степени. Содержание кадмия незначительно и составляет примерно десятые доли миллиграмм на килограмм. Распределение цинка в почвах подобно распределению свинца – наибольшие концентрации также в местах явного загрязнения.

Кадмий и цинк содержатся больше в растениях, чем в почвах; концентрация же свинца и меди во всех образцах растений меньше, чем в почве. Содержание свинца практически во всех образцах растений находится на одном уровне. Что же касается меди, ее содержание также для всех проб растений примерно одинаково. В отношении тяжелых металлов подобные особенности поглощения связаны с долей доступных для растений форм от валового содержания, важностью элемента для жизнедеятельности растений, активностью биологического поглощения.

Влияние содержания гумуса на содержание тяжелых металлов в почве и растениях на данном материале не выявлено.

В силу особенностей почвенного покрова (легкого механического состава) и резко промывного водного режима о. Валаам относительная опасность загрязнения биохимически активными веществами — к которым как раз и относятся тяжелые металлы и нефтепродукты — несколько снижается. Таким образом, с учетом всего вышеперечисленного, загрязненность о. Валаам нефтепродуктами и тяжелыми металлами невелика. Но, с другой стороны, местные источники загрязнения (автотранспорт, а также неправильно организованная монастырская свалка мусора) несут опасность для экосистем о. Валаам.

Литература:

1. Агрохимия / Авторы Б.А. Ягодин, П.М. Смирнов, А.В. Петербургский и др.; Под ред. Б.А. Ягодина. — М.: Агропромиздат, 1989. — 639 с.
2. Глазовская М.А. Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям. — М.: Изд-во МГУ, 1997. — 102 с.
3. Добровольский В.В. Биогеохимия мировой суши. Избранные труды. Том 3. — М.: Научный мир, 2009. — 440 с.
4. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. — М.: Недра, 1968. — 332 с.
5. Попов А.И. Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование. / Под ред. Е.И. Ермакова. — СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2004. — 248 с.
6. Попов Н.С., Якунина И.В. Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг: Учеб. пособие. — Тамбов: Изд-во Тамбовского гос. техн. ун-та, 2009. — 188 с.
7. Практикум по агрохимическому анализу почв: Учеб. пособие / Под ред. К.Г. Крейера — СПб: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2005. — 88 с.
8. Степанова А.Б., Шарафундинова Г.Ф., Воякина Е.Ю. Гидрохимические особенности малых озер о. Валаам. / Ученые записки РГГМУ, 2010, № 12, с. 97-109.