

УДК 504.054

# Анализ накопления тяжелых металлов в растительности (на примере Владимирской области)

**Е.В. Самылина**, доцент, канд. хим. наук

**И.С. Бирюков**, аспирант

Ковровская государственная технологическая академия им. В.А. Дегтярева

e-mail: llyamaster1@rambler.ru

Ключевые слова:  
тяжелые металлы,  
коэффициент биологического поглощения,  
мониторинг,  
антропогенные и естественные источники.

*Данная работа посвящена исследованию накопления тяжелых металлов растительностью Владимирской области (центральный регион России). Для оценки кумулятивной способности различных тяжелых металлов по отношению к *Picea abies*, *Vaccinium myrtillus*, *Hydrogymnia physodes* был использован коэффициент биологического поглощения. Рассмотрены возможные пути миграции тяжелых металлов в экосистеме, а также их возможные антропогенные и естественные источники. Особое внимание направлено на успешное применение растений в мониторинге среды.*

## 1. Введение

Одной из основных задач мониторинга среды обитания является количественная и качественная оценка загрязнений, в частности тяжелыми металлами (далее — ТМ), поступающими в окружающую среду за счет антропогенной деятельности.

Проблема мониторинга состоит в том, что дать описание всех процессов в экосистеме невозможно, так как по ряду причин трудно предугадать и увидеть все проявления взаимодействий в системе «Окружающая среда — Человек». Однако чем разнообразнее методы оценки, чем больше данных они могут предоставить, тем точнее, а подчас и своевременнее, могут быть результаты исследований. Поэтому совершенствование имеющихся методов мониторинга и разработка новых всегда актуальны.

Применение классических методов оценки уровня загрязнения в тех или иных средах в сочетании с фундаментальными знаниями, учитывающими комплекс взаимосвязей между объектами системы, без сомнения, является продуктивным. Проявлением этого положения, по мнению В.В. Добровольского, выступает процесс миграции химических элементов между различными средами: «материнская порода — почва — растительность» [1, 2]. В частности, поглощение растительностью различных элементов предполагает их вовлечение в биологическую миграцию. Учитывая неодинаковое

физиологическое значение разных элементов, можно предполагать, что интенсивность их вовлечения в этот процесс неодинакова.

Основываясь на законе Кларка—Вернадского, следует считать, что в растительности, как и в любом материальном объекте, присутствуют все элементы таблицы Д.И. Менделеева. Однако степень их присутствия определяется несколькими факторами. Согласно исследованиям К.Н. Дьяконова [3], химический состав растений зависит от двух главных факторов:

- 1) ландшафтно-геохимического (экологического), определяющего геохимическую обстановку произрастания растений (уровни содержания элементов в питающей среде, формы нахождения, в том числе подвижные, доступные для растений);
- 2) генетического, определяющего биогеохимическую специализацию отдельных семейств, родов и видов растений в связи с их систематическим положением и особенностями происхождения; в условиях повышенных концентраций элементов в среде имеют значение и физиологические барьеры, или пороги поглощения.

Для количественного описания кумуляции ТМ в растительности необходимы определенные нормативные значения. В.В. Добровольский приводит среднее содержание различных химических элементов в растениях [2]. В качестве средних зачастую

выступают фоновые концентрации химических элементов. За фоновое содержание ТМ принимают обычно пределы их колебаний, соответствующие нормальной жизнедеятельности растения. Эти данные применяются в расчете при оценке состояния как отдельного фитокомпонента, так и региона, ландшафта, экосистемы в целом.

Необходимо отметить, что фоновое содержание ТМ в растениях различных видов различается в силу их физиологии. Н.М. Матвеев разделяет тяжелые металлы по абсолютному содержанию в растениях на 4 группы [4]:

- элементы повышенной концентрации (стронций, марганец, цинк);
- элементы средней концентрации (медь, никель, свинец, хром);
- элементы низкой концентрации (молибден, кадмий, селен, кобальт);
- элементы очень низкой концентрации (ртуть).

Однако следует отметить, что количественное содержание элемента в растениях еще не говорит о степени поглощения, потому что с большей интенсивностью могут накапливаться рассеянные элементы по сравнению с распространенными [1].

Для перехода от количественного содержания элемента в растительности к оценке кумулятивной способности Б.Б. Польшов и А.И. Перельман ввели коэффициент биологического поглощения —  $K_6$  (КБП) [1]. Этот коэффициент представляет собой отношение содержания элемента в растительной золе к его содержанию в материнских породах:

$$K_6 = A / K, \quad (1)$$

где  $A$  — содержание элемента в растительной золе, мг/кг;

$K$  — содержание элемента в материнской породе, мг/кг.

По величине коэффициента биологического поглощения В.В. Добровольский разделил все элементы на несколько групп.

1. Элементы с величиной  $K_6$ , *больше 10*. Они интенсивно захватываются растительностью. К ним относятся бор, бром, йод, цинк и серебро.
2. Элементы с величиной  $K_6$ , *меньше 10, но больше 1*. К ним относятся медь, молибден, марганец, свинец, кобальт, никель, ртуть, селен.
3. Элементы с величиной  $K_6$ , *менее 1*. Они слабо захватываются растительностью. К ним относятся галлий, цирконий, титан, иттрий, лантан. Эти элементы образуют слаборастворимые формы и недоступны для растений. А такие элементы, как фтор и кадмий, являются токсикантами, поэтому растения пытаются ограничить их поступление в свой

организм. Элементы с  $K_6$ , близким к 1, способны переходить из одной группы в другую.

Следует еще раз отметить, что величина  $K_6$  различается у разных видов растений.

В.В. Добровольский в своих исследованиях [1, 2] показал, что этот коэффициент независимо от строения материнских пород и мощности рыхлого покрова достаточно постоянен. Различные растения избирательно накапливают металлы в своих структурах, однако основные закономерности сохраняются.

Е.П. Евлампиева и М.С. Панин отмечали, что химический состав растительности в первую очередь определяется систематическим положением вида, а «химический состав золы отражает не столько состав почвы, на которой теперь произрастает это растение, сколько средний состав всех тех почв, на которых произрастали предыдущие поколения представителей данного вида» [5].

Существует также метод расчета КБП как отношения содержания элемента в растительной золе к валовому содержанию элемента в почве [3].

На основе данных о величинах коэффициента биологического поглощения В.В. Добровольским был сделан вывод о том, что концентрация микроэлементов в растениях зависит от большого числа независимых факторов: от содержания элементов в почвообразующих породах, их минералогического состава, типа почв, рельефа и расположения уровня грунтовых вод, морфологических особенностей растений, особенностей их вегетации и др. Поэтому распределение концентраций в образцах растительности определяется статистическими законами [2]. На основании исследований Х. Боуэн и А.Л. Ковалевского наиболее точно это распределение описывается логарифмически нормальным законом. Это согласуется с тем, что распределение рассеянных микроэлементов в земной коре также подчиняется логарифмически нормальному закону [2].

Растительность, наравне с почвой, материнскими породами, атмосферой и гидросферой, является важнейшим фактором, определяющим биогеохимический круговорот веществ в природе, и ее роль трудно переоценить. В работах В.В. Добровольского подробно рассмотрен вопрос о кумуляции различных химических элементов растениями. С одной стороны, все химические элементы периодической системы Д.И. Менделеева так или иначе участвуют в процессах жизнедеятельности живых организмов. Но для нормальной жизнедеятельности растений необходимы лишь некоторые элементы: С, Н, О, N, P, S, K, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, B, Na, Si, Co [1, 2, 4]. Следует отметить, что эволюция любого вида проходила в условиях определенного геохимического состава ландшафта, что наложило отпечаток на многие метаболические

процессы живых организмов. Поэтому В.И. Вернадский и А.П. Виноградов высказали предположение о том, что «элементный химический состав растений можно рассматривать как видовой признак» [2].

Целью нашего исследования является анализ накопления тяжелых металлов и железа растительностью Ковровского района Владимирской области как типичного региона центра России.

## 2. Подготовка к исследованиям

В качестве объекта исследования были выбраны три биологических вида лесной флоры Ковровского района: ель обыкновенная (*Picea abies*), лишайник *Hypogymnia physodes* и черника миртолистная (*Vaccinium myrtillus*).

*Ель обыкновенная* — одна из основных лесобразующих пород Ковровского района Владимирской области. Хвойные леса, состоящие преимущественно из ели и сосны, занимают более половины всей лесной площади, остальная часть занята березняком, осинами и редколесьем. Для исследования были выбраны молодые экземпляры, корневая система которых большей частью находится в верхних слоях почвы. В ходе работы с ели была отобрана старая хвоя. Деревья не пострадали.

*Hypogymnia physodes* — лишайник, представляющий собой эпифит по отношению к ели обыкновенной. Среди лишайниковой флоры он является наиболее распространенным (особенно в глухих, труднопроходимых лесах и чащобах). Экземпляры этого вида были отобраны со стволов и ветвей тех елей, с которых была взята для анализа хвоя.

*Черника миртолистная* — низкорастущий кустарничек, яркий представитель приземной лесной флоры Владимирской области. Для анализа было отобрано несколько кустиков целиком (включая корни, стебли, веточки и листья).

Подготовка растительного сырья к химическому анализу была осуществлена согласно «Методическим указаниям по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства». За основу определения содержания железа и ТМ в растениях были использованы методы и методики, заявленные в табл. 1.

Таблица 1

Методы и методики определения ТМ в растительном сырье			
№	Определяемый компонент	Метод химического анализа	Методика определения
1	Железо	Фотометрия	ГОСТ 27998-88
2	Марганец	Фотометрия	ГОСТ 27997-88
3	Цинк	Фотометрия	ГОСТ 27996-88
4	Медь	Фотометрия	ГОСТ 27995-88

## 3. Результаты химического анализа растительных образцов.

Результаты химического анализа растений обобщены в табл. 2. В ней также приводятся рассчитанные значения коэффициента биологического поглощения и сравнение с растительностью суши.

Для расчета коэффициента биологического поглощения были использованы данные о содержании химических элементов в гранитном слое коры континентов [1, 2]. На рис. 1 показаны значения  $K_b$  для исследованных нами растений.

Как мы уже отмечали, существует способ расчета коэффициента биологического поглощения как отношения содержания элемента в растительной золе к его валовому содержанию в почве, при этом учитывается также и техногенная нагрузка на систему «почва — растение». Результаты расчета  $K_b$  по этому принципу представлены в табл. 3 и на рис. 2.

Кларки концентрации (КК) железа и ТМ в изученных нами растениях (как отношение содержания элемента в конкретном виде растения к его содержанию в растительности вообще) приведены в табл. 4 и графически представлены на рис. 3.

Расчеты показывают, что:

- кларки ТМ в ели обыкновенной, лишайнике и чернике значительно превышают этот показатель для растительности континентов, что свойственно фитоценозам лесной зоны;

Таблица 2

Элемент	Анализ растительности							
	Лишайник		Еловая хвоя		Черничник		Растительность суши, [2]	
	мг/кг	Кб	мг/кг	Кб	мг/кг	Кб	мг/кг	Кб
Mn	176,0	5,0	226,0	8,1	274,0	9,8	82,0	6,86
Fe	257,0	0,14	72,7	0,05	47,0	0,03	1000	0,1
Zn	64,0	25,1	84,0	41,2	59,0	28,9	12,0	11,76
Cr (общ.)	н.о.	→0	н.о.	→0	н.о.	→0	0,7	1,03
Cu	3,5	3,18	5,1	5,8	19,8	22,5	3,2	2,27

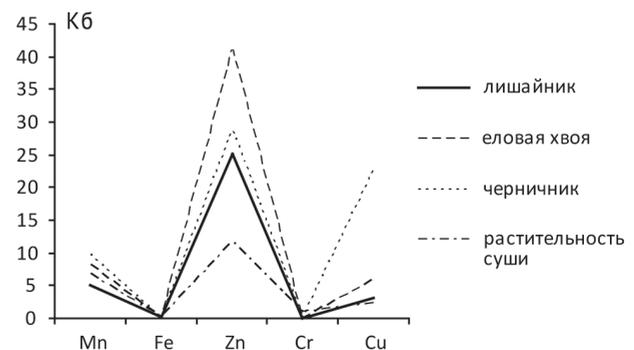


Рис. 1. Коэффициент биологического поглощения.

Таблица 3

Анализ растительности

Элемент	Почва		Лишайник		Еловая хвоя		Черничник	
	мг/кг	мг/кг	КБ	мг/кг	КБ	мг/кг	КБ	
Mn	427,0	176,0	8,2	226,0	13,2	274,0	16,0	
Fe	900,0	257,0	5,7	72,7	2,0	47,0	1,3	
Zn	42,0	64,0	30,5	84,0	50,0	59,0	35,1	
Cr	н.о.	н.о.	→0	н.о.	→0	н.о.	→0	
Cu	12,0	3,5	5,8	5,1	10,6	19,8	41,3	

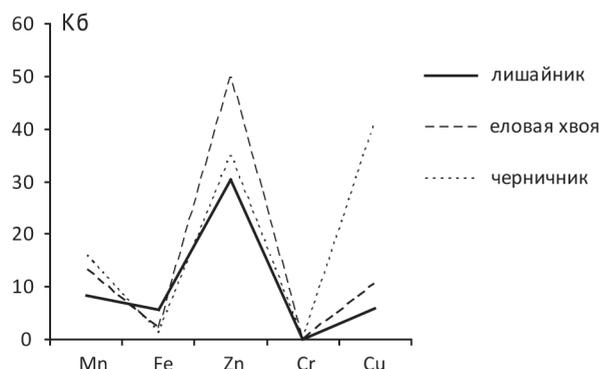


Рис. 2. Коэффициент биологического поглощения.

Таблица 4

Кларки концентрации железа и ТМ

Элемент	Лишайник		Еловая хвоя		Черника		Растительность суши мг/кг
	мг/кг	КК	мг/кг	КК	мг/кг	КК	
Mn	176,0	2,1	226,0	2,8	274,0	3,3	82,0
Fe	257,0	0,26	72,7	0,073	47,0	0,05	1000,0
Zn	64,0	5,3	84,0	7,0	59,0	4,9	12,0
Cr	н.о.	→0	н.о.	→0	н.о.	→0	0,7
Cu	3,5	1,1	5,1	1,6	19,8	6,2	3,2

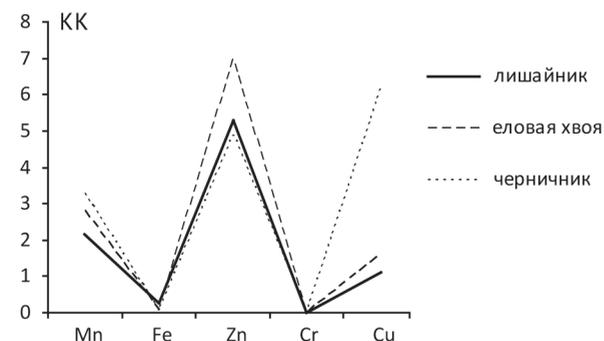


Рис. 3. Кларки концентрации.

- марганец накапливается в лишайниках в меньшей степени, чем в высших растениях. Этот факт подтверждают исследования В.И. Закутновой и Т.А. Пилипенко, проведенные для лишайников Астраханской области [6];
- черника является концентратором (сверхконцентратором) меди, что находит подтверждение в работах В.В. Добровольского [1, 2];
- физиологическая роль хрома в метаболизме фитокомпонента экосистемы не выявлена; данный элемент практически не захватывается растительностью;
- эффект высокой кумулятивной способности черники по отношению к меди и еловой хвое — к цинку может быть использован при мониторинге окружающей среды с помощью этих растений.

В своих работах [1, 2] В.В. Добровольский отметил также перспективность использования биоиндикаторов не только в экологических, но и в геохимических исследованиях недр на присутствие руд [1].

Особенно ярко это проявляется в возможности добычи марганцевых руд. По результатам исследований Александровской ОМЭ было установлено, что в отдельных локациях Окско-Цнинского Вала (ОЦВ — геологическое образование на территории Владимирской области) содержание марганца в материнской породе колеблется от 12% до 31% [7]. При этом растения, склонные к кумуляции марганца (ель, черника и лишайник в меньшей степени), будут накапливать его в количествах, определяемых коэффициентом биологического поглощения, и косвенным образом указывать на его присутствие в почвообразующих породах.

Изучению распределения химических элементов в лишайнике *Hypogymnia physodes*, произрастающем в разных экологических условиях, посвящен ряд работ сотрудников ИПА СО РАН [8]. В них детально освещены возможные причины распределения элементов в зависимости от интенсивности влияния антропогенной деятельности, выхода материнских пород на поверхность, пожаров и т.д.

Сравнение химических составов лишайника *Hypogymnia physodes*, произрастающего в Ковровском районе и в ЗПП «Сибирские Увалы» [8], приведено в табл. 5. При этом абсолютный разброс (АР) определяется отношением максимального содержания элемента к минимальному.

Из последних двух граф табл. 5 следует, что абсолютный разброс содержания элементов в лишайнике входит в интервал разброса кларкового содержания в земной коре или сопоставим с ним. Для сравнительного анализа корректнее использовать данные о местных кларках или фоновых содержаниях различных элементов в материнской породе. Однако даже в таком

Таблица 5  
Сравнение данных химического анализа  
*Hypogymnia physodes*

Элемент	Содержание в пробе, мг/кг	Min...max содержание элементов (ЗПП «Сибирские Увалы», [8]), мг/кг	AP содержания в пробе (ЗПП «Сибирские Увалы»)	AP кларковского содержания в земной коре [9].
Fe	257,0	12...435	36,3	24,8
Mn	176,0	53...782	14,8	32,4
Cr	н.о.	1,1...3,9	3,5	800
Zn	64,0	56...195	3,5	8,67
Cu	3,5	1,1...3,5	3,2	21,7

приближении можно проследить, что состав организмов определяется геохимическим составом ландшафтов (химическим составом почвы), на которых они эволюционировали, поэтому накопление какого-либо элемента в больших количествах может говорить о том, что он морфологически необходим организму, или об очень интенсивных по своей силе загрязнениях.

По мнению В.И. Вернадского, жизнь в различных низших формах начала развиваться вместе с пиком геологической активности Земли, поэтому считается, что именно в это время AP элементов в магматических породах предопределил оптимальные колебания содержания элементов в биологических структурах. Необходимо учитывать также, что AP элементов на разных территориях непостоянен и обуславливает изменение содержания элементов в живых организмах [9], а антропогенные загрязнения могут вызывать сильное изменение содержания элементов с относительно небольшими значениями AP. К таким элементам принадлежат многие опасные загрязнители, поэтому биологические структуры, не приспособленные к таким интенсивным воздействиям, либо погибают, либо адаптируются. Лишайники также вырабатывают толерантность (изменяясь морфологически, накапливая в неактивной форме многие ТМ).

Накапливаясь в растительности и лишайниках, тяжелые металлы вовлекаются в биологическую миграцию. Некоторые из них являются физиологически необходимыми для нормального обмена веществ в растениях (Mn, Zn, Cu), другие являются загрязнителями, поэтому степень вовлечения элементов в биологический обмен не одинакова.

#### 4. Пути попадания металлов в растения.

Различные загрязнители могут поступать в растения и лишайники преимущественно двумя способами: через почву и через атмосферу. Эти пути связаны между собой и взаимно обуславливают друг друга.

**Почва.** Почва является одной из самых инерционных природных сред. Кумулятивные способно-

сти почвы по отношению ко многим загрязнителям определяются содержанием в ней гуминовых кислот. Накопленные почвой ТМ и другие загрязнители различными путями поступают в поверхностные и подземные воды, в растения. На поверхность почвы с опадающей хвоей поступает 80% зольных элементов от всего их количества в опаде, с опадающими частями напочвенного покрова — 10% [1]. Из-за длительного холодного сезона, подавляющего микробиологическую деятельность, полного разрушения опадающих частей растений и высвобождения зольных элементов не происходит. Таким образом, накопленные растительностью металлы надолго связываются в мертвом органическом веществе, что, с одной стороны, замедляет их миграционную активность, а с другой — приводит к резкому возрастанию их количества в экосистемах в случае загрязнений (этот факт усугубляется частыми в лесной зоне пожарами, когда происходит высвобождение накопленных тяжелых металлов). Фитоэкстракция различных элементов обуславливается различными значениями  $K_d$ .

**Атмосфера.** В атмосферу ТМ непосредственно поступают в виде выбросов предприятий и выхлопов машин. Состав микрочастиц пыли в воздухе также главным образом определяется составом почвы этой местности. Такая пыль содержит накопленные почвой вещества. На поверхности микрочастиц также адсорбируются выхлопы автомобилей, различные техногенные аэрозоли. Лишайник поглощает вещества всей поверхностью таллома, активно взаимодействуя с атмосферным воздухом, пылью, почвенными коллоидами, аэрозолями, смогом городов, дымом от выхлопов машин и золой пожаров [9]. Высшие растения своими листьями (хвоей) в процессе дыхания также впитывают в себя все вещества, которые содержатся в атмосферном воздухе.

Специфические вещества, вырабатываемые лишайником, способны постепенно растворять минеральный субстрат, на котором они произрастают, выступая тем самым одной из сил почвообразования. Можно предположить, что такие вещества способны постепенно растворять и верхние отмершие участки коры деревьев, — подобный путь миграции различных веществ также возможен.

Следует разделять естественное и антропогенное попадание металлов в окружающую среду и в растительность. Антропогенное объясняется широтой человеческой деятельности, а естественное — разрушением и размывом геологических пластов, вмещающих водоносные горизонты, т.е. поступлением ТМ непосредственно из пород, слагающих ландшафт. Металлы мигрируют из материнской породы в почву, а затем из почвы различными путями в растительность. В основу этого утверждения положен закон,

сформулированный В.А. Алексеенко [9]. Согласно ему, «геохимическое поведение химических элементов (их соединений) в биосфере (содержание, распределение, а часто и форма нахождения в отдельных частях ландшафта) определяется в основном ландшафтно-геохимическими особенностями данного участка биосферы». Из этого закона вытекает важное следствие: «Фоновые содержания химических элементов в одном ландшафте могут превосходить аномальные содержания этих же элементов в других ландшафтах» [9]. Это следствие объясняет столь широкое различие в химическом составе лишайников, произрастающих в ЗПП «Сибирские Увалы», по сравнению с лишайниками Владимирской области.

## 5. Заключение

Проведенное исследование растительных образцов подтвердило высокие кумулятивные особенности рассмотренных видов по отношению к ряду ТМ

и железу. На основе результатов можно предложить использовать лишайниковую флору и чернику в качестве чувствительных биоиндикаторов по отношению к ТМ, что делает растения важным объектом экологического мониторинга в совокупности с исследованиями водных сред, почв и воздуха. Применение лишайников в качестве чутких биоиндикаторов может оказать большую помощь в мониторинге окружающей среды, так как возможна визуальная оценка загрязнений, предполагающая зонирование по видовому составу, внешнему виду, с применением лишайниковых индексов, а также химический анализ на содержание различных веществ (в частности ТМ).

Кроме использования растений в качестве биоиндикаторов в экологическом мониторинге следует подчеркнуть возможность их перспективного применения в процессе разведки недр на различные рудопроявления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Добровольский В.В. География микроэлементов: Глобальное рассеяние. — М.: Высшая школа, 1983.
2. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. — М.: Высшая школа, 1998.
3. Дьяконов К.Н., Касимов Н.С., Тикунов В.С. Современные методы географических исследований. — М.: Просвещение, 1996.
4. Матвеев Н.М., Прохорова Н.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях в условиях техногенеза // Вестник СамГУ. — 1996. — Специальный выпуск. — С. 125–147.
5. Евлампиева Е.П., Панин М.С. Накопление цинка, меди и свинца лишайником в районе угледобывающего месторождения «Каражира» // Вестник Томского государственного университета. — 2008. — № 314. — С. 196–200.
6. Закутнова В.И., Пилипенко Т.А. Влияние тяжелых металлов на лишайник // Вестник ОГУ. — 2004. — № 12. — С. 112–116.
7. О состоянии окружающей природной среды и здоровья населения Владимирской области в 2002 году: Ежегодный доклад / под общ. ред. С.А. Алексеева. — Владимир, 2003.
8. Материалы и архивы природного парка «Сибирские Увалы» [Электронный ресурс] / под общ. ред. С.П. Иванцова. — 2005. — <http://nrsabun.narod.ru/index.htm>
9. Алексеенко В.А. Жизнедеятельность и биосфера. — М.: Логос, 2005.

## Analysis of Heavy Metals Accumulation in Vegetation (as Exemplified in Vladimir region)

E.V. Samylina, Associate Professor, Ph.D. in Chemistry, Kovrov State Technological Academy named after V.A. Degtyarev  
I.S. Biryukov, Postgraduate Student, Kovrov State Technological Academy named after V.A. Degtyarev

*This paper is devoted to research of heavy metals accumulation by vegetation in Vladimir region (central Russia). The biological absorption coefficient was used for assessment of cumulative ability related to various heavy metals with regard to Picea abies, Vaccinium myrtillus, Hypogymnia physodes. Possible ways of heavy metals migration in the ecosystem, as well as their possible anthropogenic and natural sources have been considered. The special attention is directed on successful application of plants in environment monitoring.*

**Keywords:** heavy metals, biological absorption factor, monitoring, anthropogenic and natural sources.

### Анонс

Читайте в следующих номерах журнала:

- Трехпоточные вихревые трубы — экологически значимая альтернатива сжиганию попутного нефтяного газа на факелах
- Методические подходы к разработке критериев и показателей безопасности труда

- Методические вопросы создания многоуровневой системы подготовки кадров по транспортной безопасности
- Современные биотехнологии для повышения экологической безопасности целлюлозно-бумажной промышленности.