

УДК 577.486:634.9

Н. Н. Цветкова, А. А. Дубина

*Днепропетровский национальный университет*

## **УРОВЕНЬ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В ПОЧВАХ УРБОСИСТЕМ ИНДУСТРИАЛЬНЫХ ГОРОДОВ СТЕПНОГО ПРИДНЕПРОВЬЯ**

Наведено рівень вмісту і закономірності розподілу марганцю у ґрунтах урбосистем індустріальних міст (Дніпропетровська, Кременчука, Дніпродзержинська). Проведено порівняння вмісту марганцю у різних урбозонах. Складено ряди акумуляції важких металів у ґрунтовому покриві території промислових підприємств названих міст.

N. N. Tsvetkova, A. A. Dubina

*Dnipropetrovsk National University*

## **MANGANESE LEVEL IN SOILS OF URBAN SYSTEMS OF INDUSTRIAL CITIES OF STEPPE DNIEPER RIVER REGION**

Levels and distribution regularities of manganese in soils of industrial cities (Dnipropetrovsk, Kremenchuk and Dniprodzerzhinsk) are presented. Comparison of manganese content in different urban zones was carried out. The series of the heavy metal accumulation in the soil cover of industrial enterprises' territories are drawn up.

### **Введение**

Тяжелые металлы относятся к числу наиболее распространенных и опасных загрязнителей экологической среды. В регионах Украины с развитым промышленным производством всегда существует опасность загрязнения почв избыточным количеством тяжелых металлов, в том числе марганцем. Это обстоятельство определяет необходимость исследования и организации постоянного контроля за поступлением тяжелых металлов в экосистемы и в ее составляющие компоненты.

При этом необходимо различать и определять важнейшие источники поступления тяжелых металлов в среды: естественные (природные) и техногенные [2; 12; 16]. К естественным источникам тяжелых металлов относятся горные породы (осадочные, магматические, метаморфические), из продуктов выветривания которых формируется почвенный покров. Почвообразующие горные породы разного гранулометрического состава по концентрации тяжелых металлов значительно различаются. Песчаные и супесчаные содержат небольшое их количество, суглинистые и глинистые – значительное [12; 20; 22; 26; 30]. Из почвообразующих пород тяжелые металлы переходят в почвы в соответствии с закономерностями миграции и аккумуляции их в различных геохимических ландшафтах [25].

Искусственные источники поступления тяжелых металлов в биогеоценозы весьма разнообразны [9; 12; 21]. Важнейшими из них можно считать минеральные и органические удобрения, автотранспорт, электростанции, сжигающие уголь; сжигание различных отходов, металлообрабатывающую промышленность, предприятия черной и

цветной металлургии. Поступление металлов в окружающую среду от техногенных источников осуществляется посредством их рассеяния во всех средах экосистем (почве, воздухе, воде). Пути загрязнения многообразны, но важнейший из них – рассеяние техногенных выбросов через атмосферу [12; 18].

Известно, что промышленные комплексы Днепропетровска, Днепродзержинска, Кременчуга представлены большим количеством промышленных предприятий. Только в г. Днепропетровск их около 300, в г. Днепродзержинск – 68 (данные 2002 года), г. Кременчуг – 58. Специфика предприятий определяет состав выбросов в атмосферу. Энергетические и нефтехимические предприятия выбрасывают в атмосферу окислы *Al*, *Fe*, *Mn*; отходы металлургических заводов содержат *Pb*, *Cr*, *Mn* и др.

Важнейшим компонентом биогеоценоза (урбосистемы) города являются почвы, на которые оседает большая часть загрязнителей из аэральных потоков. При этом почвы не только связывают загрязнители, но и выступают как природный буфер, контролирующий перемещение химических элементов и соединений в атмосферу, гидросферу, живое вещество [3; 16]. По способности связывать тяжелые металлы почвы образуют следующий ряд: серозем > чернозем > дерново-подзолистая почва [6].

При длительном поступлении в почву может накопиться значительное количество тяжелых металлов, сопоставимое с содержанием их в естественных геохимических аномалиях. Но между почвами техногенно загрязненных территорий и почвами геохимических аномалий есть существенные различия в распределении и содержании тяжелых металлов. В первом случае они концентрируются в верхнем слое почвы, тогда как во втором – на фоне небольшого накопления в гумусовом горизонте прослеживается увеличение концентрации тяжелых металлов с глубиной почвенного профиля. Есть различие и по форме нахождения элементов в почве.

В геохимических аномалиях присутствуют металлосодержащие минералы (сульфиды, сульфаты и карбонаты). При техногенном загрязнении накапливаются преимущественно оксидная и металлическая формы тяжелых металлов [11; 12; 20]. Но, как считает большинство исследователей, валовое фоновое содержание тяжелых металлов зависит от физико-химических свойств почвы (физическая глина, гумус, сумма поглощенных оснований и др.), ближнего и дальнего переноса загрязняющих веществ [12; 20; 23].

Особенности распределения и уровень содержания тяжелых металлов в почвах Днепропетровской области, Днепропетровска, Днепродзержинска и Кременчуга отражены в ряде работ. Так, Н. Н. Цветкова [30] изучала фоновые уровни содержания валовых и подвижных форм тяжелых металлов *Pb*, *Ti*, *Mn*, *Cr*, *Ni*, *V*, *Cu*, *Mo*, их радиальное (по почвенному профилю) и латеральное (поверхностное) распределение, биогенную аккумуляцию и элювиально-иллювиальную дифференциацию металлов в профиле почв, корреляционную связь тяжелых металлов с физико-химическими свойствами, интенсивность их биологического круговорота, распределения металлов по органам растений.

Н. Н. Цветкова и А. А. Дубина [29] всесторонне изучили содержание тяжелых металлов в лесной подстилке (верхнем почвенном горизонте), зависимость содержания тяжелых металлов от типа древостоя и лесорастительных условий. А. Н. Кабар [15] на территории ботанического сада ДНУ показал содержание, характер миграции и аккумуляции *Pb*, *Ni*, *Cr*, *Cd*, *Mn*, *Fe* и *Cu* в почвах и в растениях ботсада. С. Н. Сердюк [28] исследовала загрязнение тяжелыми металлами урбанизированных территорий Днепропетровско-Днепродзержинской агломерации. Определенный интерес представляет

работа И. И. Сараненко [27] о влиянии тяжелых металлов на подсистему «почва–растение» в лесных культурбиогенезах г. Кременчуг.

В 2007 году защищена кандидатская диссертация Т. К. Клименко на тему «Біоекологічні особливості розподілу важких металів в урбосистемах промислового Дніпродзержинська», где представлены результаты детального обследования всей территории города и установлен фоновый уровень содержания тяжелых металлов в его почвенном покрове [19]. Интересны работы М. С. Якубы [33], которые показывают изменения, произошедшие в содержании и распределении тяжелых металлов в почвах лесных биогенезов Присамарского международного биосферного стационара им. А. Л. Бельгарда (с. Андреевка, Новомосковский район Днепропетровской области).

Каждый из исследованных тяжелых металлов играет определенную роль в жизни живого организма (растения, животного и человека). Остановимся на интересующем нас элементе – марганце. Биологическая роль марганца изучена достаточно хорошо. Марганец – постоянная составная часть растительных и животных организмов. Он содержится в тканях всех растений. Количественная характеристика марганца у разных систематических групп сильно различается. Симптомами его недостаточности являются пятна на листьях [32; 35]. Марганец участвует в окислительно-восстановительных реакциях, фотосинтезе [36]. По данным М. Г. Абаталимова [1], *Mn* повышает активность полифенолоксидазы, аскорбиноксидазы, пероксидазы, способствует избирательному поглощению ионов из окружающей среды. Он тормозит поглощение *Ca* и *Mg* растениями [34]. Установлен антагонизм в накоплении *Cu* и *Mn* [24; 35]. *Mn* необходим для синтеза нуклеиновых кислот [5; 10]. Есть сведения о взаимосвязи *Mn* с некоторыми фенольными соединениями, об участии его в азотном обмене, фотолитическом разложении воды [14; 17; 35; 36]. Считается, что марганец не является элементом, загрязняющим почву, но известно, что в кислой среде наблюдаются эффекты фитотоксичности *Mn* [2; 16]. При высокой микробиологической активности, избыточном увлажнении и плохой структурированности почвы возможны токсичные эффекты при нейтральной реакции среды [2; 35; 36]. Ю. В. Алексеев [2] указывает на фитотоксичность  $Mn^{2+}$  при его высоком содержании в почве. Признаки токсичности *Mn* – некрозы, хрупкость черешков листьев [2].

В земной коре *Mn* содержится в количестве 0,09 %. *Mn* – довольно распространенный элемент и содержание его в почвах разных типов мало различается. Он встречается в природе в виде скоплений окислов – рудных месторождений, подвергаемых промышленной переработке, в виде чистых марганцевых руд, где отношение *Mn* : *Fe* составляет 15 : 30. Руды, содержащие 45–59 % марганца, считаются высокосортными. В марганцевых рудах наряду с железом встречаются кобальт, никель, ванадий, молибден, вольфрам и другие химические элементы. В почвах содержание марганца в среднем составляет 0,1 %, что отвечает среднему содержанию марганца в породах Земли [7].

Подвижность марганца зависит от окислительного потенциала среды. Наиболее подвижен двухвалентный марганец, менее растворимы и тем самым менее подвижны окисные соединения марганца:  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$ . В восстановительной среде (кислые болотные почвы, торфяники) марганец двухвалентен и потому подвижен. Менее подвижны соединения трехвалентного марганца. Формы нахождения марганца в природе и его миграция разнообразны и достаточно сложны.

Наиболее типичны и устойчивы в почве две формы марганца – двухвалентный и четырехвалентный. Двухвалентный марганец в виде бикарбоната, сульфата, хлорида, нитрата растворим в воде и подвижен в кислой среде до *pH* 6. С ростом *pH* до 8 возможно уже образование гидрата в виде двуокиси состава  $MnO_2 \cdot nH_2O$ , а последняя,

гидролизуюсь, образует  $MnO_2$ , не растворимую в воде и почвенных растворах. Подвижности марганца благоприятствует восстановительная среда в почве и низкое  $pH$  почвенного раствора. В нейтральных и, особенно, щелочных почвах при хорошей аэрации подвижный  $Mn^{+2}$  переходит в нерастворимый и малоподвижный  $Mn^{+4}$ . Очевидно, что  $MnO_2$  не усваивается растениями на щелочных известковых почвах.

Нормирование содержания тяжелых металлов в почве остается «больным» вопросом в почвенно-экологическом мониторинге. Оценка современных ПДК тяжелых металлов для почв сделана многими исследователями [9; 12–14]. Появились разработки экологических шкал техногенно загрязненных почв по содержанию в них разных форм тяжелых металлов [8], но единой шкалы для всех регионов нет. Отсюда вытекает задача по исследованию загрязнения почв тяжелыми металлами в разных регионах.

### Материал и методы исследований

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбраны антропогенные почвы городов Днепрпетровск, Днепродзержинск и Кременчуг.

Предметом исследования взяты содержание и закономерности распространения марганца в почвах урбосистем вышеназванных промышленных городов.

Два города находятся в степной зоне, основная отрасль промышленности у них совпадает (металлургия). Третий – Кременчуг – находится на границе степной и лесостепной зон, основная отрасль – нефтеперерабатывающая.

В почвах представленных городов атомно-абсорбционным и эмиссионным методом определен марганец по латерали (ландшафту) и радиали (глубина почвенного профиля) в трех зонах городов: селитебной, рекреационной и промышленной. Экспериментальные материалы обработаны методами вариационной статистики, определены интервалы варьирования марганца в почве.

### Результаты и их обсуждение

Содержание марганца определено в почвах городов Кременчуг, Днепродзержинск и Днепрпетровск (табл.).

Таблица

Содержание марганца (валовая форма) в почвах, мг/кг почвы

Место отбора почв (зона города)	Кременчуг	Днепродзержинск	Днепрпетровск
Промышленная	26–150	610–4770	150–623
Селитебная	81–101	472–750	400–1000
Рекреационная	49–144	679–730	700–1200

Почвы промышленной зоны Кременчуга и Днепродзержинска чаще содержат большее количество  $Mn$  по сравнению с селитебной и рекреационной зонами. Резких отклонений в содержании марганца в почве селитебной и рекреационной зоны нет. В целом содержание марганца в почвах Кременчуга меньше по сравнению с содержанием в урбозонах Днепрпетровска и Днепродзержинска. Составлены ряды аккумуляции тяжелых металлов в почвенном покрове территорий промышленных предприятий Днепрпетровска, Днепродзержинска и Кременчуга. Среди исследованных  $Mn$ ,  $Zn$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Cd$  марганец занимает первое место в геохимическом ряду аккумуляции тяжелых металлов почвой. Максимальная концентрация марганца в почвенном покрове промышленных предприятий Днепродзержинска в три раза превышает его содержание в почвенном покрове Днепрпетровска.

## Выводы

В условиях различного по интенсивности антропогенного влияния на почвы урбосистем промышленных городов содержание марганца в общем увеличивается в почве в следующем порядке: почвы рекреационной зоны → почвы селитебной зоны → почвы промышленной зоны. Широкие пределы варьирования марганца в почвах функциональных зон связаны с технологическими особенностями промышленных производств зоны. Анализ загрязнения тяжелыми металлами почв Кременчуга, Днепродзержинска и Днепропетровска показал, что максимальное содержание марганца отмечено на территории металлургического завода им. Петровского (Днепропетровск), Днепропетровского металлургического комбината им. Дзержинского (Днепродзержинск). Материалы исследования могут быть использованы при разработке природоохранных мероприятий, для контроля за экологической ситуацией этих городов.

## Библиографические ссылки

1. **Абаталыбов М. Т.** Значение микроэлементов в растениеводстве. – Баку: Кн. изд-во, 1961. – 252 с.
2. **Алексеев Ю. В.** Тяжелые металлы в почвах и растениях. – Л.: Агропромиздат, 1987. – 142 с.
3. **Алексеев В. А.** Основные факторы концентрации тяжелых металлов в почвах агроландшафтов / В. А. Алексеев, В. Н. Сериков // Тяжелые металлы в окружающей среде. Тез. докл. Международ. симпоз. – Пушино, 1996. – С. 6–7.
4. **Бойченко Е. А.** Соединения металлов в эволюции растений в биосфере // Изв. АН СССР. Сер. Биол. – 1976. – № 3. – С. 378–385.
5. **Власюк П. А.** Микроэлементы в обмене веществ и продуктивности растений // Физиология и биохимия культурных растений. – 1972. – Вып. 10, № 4. – С. 17–26.
6. **Горбатов В. С.** Динамика трансформации малорастворимых соединений цинка, свинца и кадмия в почвах / В. С. Горбатов, А. И. Обухов // Почвоведение. – 1989. – № 6. – С. 129–133.
7. **Ермоленко М. И.** Микроэлементы и коллоиды почв. – М.: Наука, 1966. – 256 с.
8. **Зырин Н. Г.** Нормирование содержания тяжелых металлов в системе почва–растение / Н. Г. Зырин, Е. В. Каплунова, А. В. Сердюкова // Химия в сельском хозяйстве. – 1985. – № 6. – С. 45–48.
9. **Израэль Ю. А.** Экология и контроль состояния природной среды и пути их решения. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 560 с.
10. **Ильин В. Б.** Элементарный химический состав растений. – Новосибирск: Наука, 1985. – 129 с.
11. **Ильин В. Б.** Тяжелые металлы в почвах Западной Сибири // Почвоведение. – 1987. – № 11. – С. 87–94.
12. **Ильин В. Б.** Тяжелые металлы в системе почва – растение. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.
13. **Ильин В. Б.** О надежности гигиенических параметров содержания тяжелых металлов в почве // Агрехимия. – 1992. – № 12. – С. 78.
14. **Ильин В. Б.** Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // Агрехимия. – 1995. – № 10. – С. 109–113.
15. **Кабар А. Н.** Содержание и распределение в почвенном покрове ботанического сада ДНУ микроэлементов // Питання степного лісознавства та лісової рекультивациі земель. – Д.: РВВ ДНУ, 2001. – С. 105–111.
16. **Кабата-Пендиас, Пендиас** Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
17. **Камилов А.** Влияние препарата железа-40 и марганца-140 на активность некоторых ферментов и азотный обмен в листьях томатов / А. Камилов, Ю. Кадыров // Тез. докл. I Съезда физиол. раст. Узбекистана. – Ташкент, 1991. – С. 70.
18. **Кирпатовский И. П.** Охрана природы: справочник. – М.: Химия, 1974. – 208 с.
19. **Клименко Т. К.** Особливості розповсюдження важких металів у ґрунтах урбосистем Придніпровського регіону // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Біологія. Екологія. – 2004. – Вип. 12, № 1. – С. 72–75.

20. **Ковда В. А.** Биогеохимия почвенного покрова. – М.: Наука, 1985. – 264 с.
21. **Кошелева Н. Е.** Прогнозная модель миграции тяжелых металлов в агроландшафтах // Тяжелые металлы в окружающей среде / Тез. докл. Международ. симпоз. – Пущино, 1996. – С. 146–147.
22. **Лупинович И. С.** Микроэлементы в почвах БССР и эффективность микроудобрений / И. С. Лупинович, Г. П. Дубиковский. – Минск: Изд-во БелГУ, 1970. – 224 с.
23. **Микроэлементы** в окружающей среде / Под ред. П. А. Власюка. – К.: Наукова думка, 1980. – 57 с.
24. **Опекунова М. Г.** Особенности накопления цинка, марганца и железа *Salvia stepposa* при различном уровне меди в среде обитания // Тр. VII Конф. молод. ученых Бот. ин-та АН СССР. – Л., 1985. – С. 127–134.
25. **Перельман А. И.** Геохимия ландшафта. – М.: Высшая школа, 1975. – 342 с.
26. **Протасова Н. А.** Редкие и рассеянные элементы в почвах Центрального Черноземья / Н. А. Протасова, А. Л. Щербакова, М. Т. Копаева. – Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1992. – 168 с.
27. **Сараненко І. І.** Біогеохімічні аномалії накопичення важких металів у ґрунтах промислових центрів (на прикладі м. Кременчук) // Ґрунтознавство. – 2005. – Т. 6, № 1–2. – С. 62–66.
28. **Сердюк С. Н.** Опыт зонирования почвенного покрова урбосистем по степени загрязнения тяжелыми металлами // Ґрунтознавство. – 2004. – Т. 5, № 1–2. – С. 79–85.
29. **Цветкова Н. М.** Вміст мікроелементів в органах рослин і підстилках лісових БГЦ долини р. Самари Дніпровської / Н. М. Цветкова, А. О. Дубіна // Матер. VI з'їзду УБТ. – К., 1977. – С. 301–302.
30. **Цветкова Н. Н.** Накопление в искусственном лесном биогеоценозе степи химических ингредиентов промышленного загрязнения атмосферного воздуха / Н. Н. Цветкова, И. А. Добровольский // Биомониторинг лесных экосистем степной зоны. – Д.: Изд-во ДГУ, 1992. – С. 20–27.
31. **Цветкова Н. Н.** Особенности миграции органо-минеральных веществ и микроэлементов в лесных биогеоценозах степной Украины. – Д.: Изд-во ДГУ, 1992. – 236 с.
32. **Школьник М. Я.** Микроэлементы в жизни растений. – Л.: Наука, 1974. – 324 с.
33. **Якуба М. С.** Моніторинг умісту кадмію та цинку у біогеоценозах зеленої мережі Присамар'я Дніпровського // Питання степового лісознавства. – Вип. 8 (33). – Д.: РВВ ДНУ, 2004. – С. 47–53.
34. **Bot Y. L.** Manganese toxicity in tomato plant: Effects on cation uptake and distribution / Y. L. Bot, E. A. Kirkby, M. L. van Beusichem // J. Plant Nutr. – 1990. – Vol. 13, N 5. – P. 513–525.
35. **Monge E.** Revision actualizada del papel de los oligoelementos en plantas superiores. 1. Manganese / E. Monge, I. Val // An. Extac. Exp. Aula Dei. – 1990. – Vol. 20, N 1–2. – P. 65–90.
36. **Yoardar** Manganese in cell metabolism of higher plants / Yoardar, M. Shama Yoardar, A. Sharma // The Botanical Review. – 1991. – Vol. 57, N 2. – P. 117–149.

Надійшла до редколегії 15.08.2007