

УДК 504.054:58.051::[582.282.17+582.284](470.22)

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ПОЧВАХ, ГРУНТАХ И МАКРОМИЦЕТАХ ГОРОДСКОЙ ТЕРРИТОРИИ ПЕТРОЗАВОДСКА

РЫБАКОВ

Дмитрий Сергеевич

Федеральный исследовательский центр "Карельский научный центр Российской академии наук", rybakovd@krc.karelia.ru

Ключевые слова:

химические элементы
токсичные элементы
остаточное (накопленное)
промышленное
загрязнение
Verpa bohemica
Leccinum scabrum
предельно допустимые
количества (ПДК/ОДК)
почвенный субстрат
индекс аккумуляции

Аннотация: Изучено содержание и поведение 50 химических элементов в почвах, грунтах и плодовых телах *Verpa bohemica* (Krombh.) Schroet. и *Leccinum scabrum* (Bull.: Fr.) S. F. Gray из зоны остаточного (накопленного) промышленного загрязнения в центральной части Петрозаводска. Опасность загрязненных почв и грунтов оценена по превышению предельно допустимых количеств (ПДК, ОДК) химических элементов и суммарному показателю загрязнения (с учетом токсичности элементов), макромицетов как продуктов питания – по содержанию Pb, Cd, Zn и Cu путем сопоставления с установленными нормативами. Для *L. scabrum* построены ряды содержания химических элементов в шляпках и ножках по отношению к фону, условно определенному на контрольном участке, значительно удаленном от каких-либо промышленных центров, а также крупных авто- и железных дорог (Пряжинский район Республики Карелия). Показано, что содержание токсикантов за некоторым исключением в весенних грибах выше, чем в осенних. Относительно почвенного субстрата в *V. bohemica* установлена сильная аккумуляция Р, а в *L. scabrum* – Р и Rb. Средней степенью накопления характеризуются: Zn, Rb, Ti, Cu, Cd, Ag, Sc, Ni, Cs (*V. bohemica*), Cd, Ag, Ti, Zn, Cs, Sc, Ni, Cu (*L. scabrum*).

© Петрозаводский государственный университет

Рецензент: К. В. Сазанова

Рецензент: А. А. Околелова

Подписана к печати: 24 декабря 2018 года

Получена: 28 мая 2018 года

Введение

Химическое загрязнение, результатом которого становится накопление токсикантов в окружающей среде и биоте, и возникающие вследствие этого различные проблемы сохраняют свою актуальность и продолжают интересовать исследователей. Особое место принадлежит изучению подлежащих реконструкции бывших промышленных зон, где опасное загрязнение формировалось в течение длительного времени.

В 1774 г. на берегу реки Лососинки в центральной части современного г. Петрозаводска было открыто промышленное производство, неоднократно менявшее направления деятельности на протяжении многих десятилетий. В XVIII–XIX веках здесь рабо-

тал оружейно-литейный завод, после 1917 г. – металлургический, а с 1956 г. налажено производство лесозаготовительной техники (Сады и парки..., 2003). Производственная деятельность на заводской площадке полностью прекратилась к 2008 г., а в 2010-м указанная территория официально утверждена как зона общественно-делового и культурного центра городского значения (зона реконструкции территории ОТЗ) (Правила землепользования..., 2010). На ней началось строительство жилых и торговых объектов, планируется создание зеленых зон, которые в комплексе образуют новый городской квартал.

В связи с этим цель нашего исследования заключалась в выявлении участков нако-

пленного экологического ущерба в пределах городской территории, подверженной длительному промышленному загрязнению, включая определение содержания токсикантов в почвах, грунтах и представителях биоты.

Первый этап работ по изучению распределения загрязняющих химических элементов на территории бывшей промышленной площадки проведен в 2010 г. Частично его результаты отражены в монографии (Рыбаков и др., 2013). В частности, на промышленной площадке проведены исследования химических элементов из верхнего (не глубже 10 см) слоя почвенно-грунтовой толщи. Анализу подвергалась фракция размерностью < 0.1 мм, как наиболее экологически опасная и информативная в плане выявления максимального количества загрязняющих компонентов. Составлен ряд, в котором тяжелые металлы и металлоиды расположились по мере уменьшения коэффициента, рассчитанного как отношение среднего содержания i-го элемента в почвах и грунтах промышленной площадки к среднему содержанию этого же элемента в почвах г. Петрозаводска (без статистически аномальных «трехсигмовых» значений): W_{53.3} Mo_{14.6} Pb_{9.71} S_b_{8.18} Cr_{4.84} Cu_{4.29} Sn_{4.04} Ni_{3.83} Zn_{3.65} Mn_{3.08} Co_{1.96} V_{1.92} As_{1.76} Cd_{0.41}. В целом уровень загрязнения почв и насыпных грунтов на промышленной площадке характеризуется как высокий, а по превышению ПДК по Pb – как очень высокий. По максимальным и аномальным (трехсигмовым) значениям концентраций Zn, Cu, As, Cd, Ni, V некоторые обследованные участки также характеризуются очень высоким уровнем загрязнения.

Высокое содержание токсикантов в почвах и грунтах не может не сказаться на аккумуляции потенциально опасных элементов в обитающих на данной территории организмах, в том числе обнаруженных здесь в небольшом количестве и нами исследованных макромицетах.

Макромицеты известны своей способностью накапливать тяжелые металлы и металлоиды, в том числе при техногенном загрязнении (Radulescu et al., 2010; Горбунов и др., 2013; Schlecht, Säumel, 2015). Заметим, что некоторые специалисты (Щеглов, Цветнова, 2002) среди возможных причин массового отравления в ряде областей России в 1992–2000 гг. называют употребление съедобных грибов, загрязненных опасными элементами. Поэтому одним из условий возможного включения грибной продукции в рацион яв-

ляется ее экологическое качество (безопасность для здоровья людей).

Наряду с обсуждением преимуществ и условий потребления грибов как продуктов питания, все больше появляется данных о возможностях микромедиации (Stamets, 2005). Высказывается идея о перспективности одновременного обезвреживания загрязнений и получения прямо на сельскохозяйственных и промышленных отходах пригодной (безопасной) для потребления грибной продукции (Kulshreshtha et al., 2014). Ее безопасность предположительно связывается с выбором тех видов съедобных грибов, которые обезвреживают отходы за счет вырабатываемых ферментов и при этом не аккумулируют токсиканты в плодовых телях. Ссылки на исследования способности различных видов и экологических групп с неодинаковой интенсивностью поглощать некоторые тяжелые металлы приводятся в работах (Kalač, Svoboda, 2000; Zhu et al., 2011; Исаева, 2014; Анищенко и др., 2016 и др.). Отмечаются различия и в накоплении токсикантов в шляпках и ножках плодовых тел макромицетов (Kalač, Svoboda, 2000; Исаева, 2014 и др.). По величине индекса аккумуляции (I_a), рассчитываемого как отношение содержания в грибах к содержанию в почве (Byrne, Ravník, 1976; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989), элементы расположились в следующем порядке: Hg > Cd > Se > Cu > Zn > Br > As > Mn > V. При этом грибы, судя по обобщенным данным (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989), гораздо сильнее зеленых растений накапливают относительно почвы Se и Hg, сильнее – Cu, слабее – Cd, As, Mn, V и Br. Примерно на одном уровне в грибах, растениях и почвах (почвенном субстрате) концентрируется Zn.

Ниже на основе материала, собранного в зоне промышленного загрязнения на втором этапе исследований (2014 г.), дана повторная, расширенная и уточненная оценка уровня загрязнения почв и грунтов. При этом учтены степень токсичности химических элементов и размерность изученных фракций. Кроме того, предварительно (на небольшом числе образцов) изучено содержание химических элементов в шляпочных грибах, ограниченно произрастающих на данной территории, оценена их опасность как продуктов питания, проведен сравнительный полиэлементный анализ частей плодовых тел *L. scabrum*, видов макромицетов, выполнено их сравнение с почвенным субстратом.

Материалы

Исследования проведены в 2014 г. в зоне накопленного промышленного загрязнения в центре г. Петрозаводска (бывшая площадка Онежского тракторного завода). На данной территории детально изучены химически измененные почвы и грунты, а также все обнаруженные представители высших грибов (виды *Verpa bohemica* (Krombh.) Schroet. и *Leccinum scabrum* (Bull.: Fr.) S. F. Gray).

Обследованные химически загрязненные почвы, согласно классификации М. Н. Страгановой и др. (1997), отнесены нами к индустризмам (Рыбаков, Кевлич, 2017), техногенные грунты – к конструктоземам. Почвы

в основном песчаные и супесчаные. В то же время на газонах, где относительно развита корневая система растений, мицелий и сохраняется листовой опад (рис. 1), формируются черноземовидные почвы. Данное обстоятельство отмечалось для старонасыпных почв с высоким содержанием органического вещества (Федорец, Медведева, 2005).

Плодовые тела макромицетов отбирались дважды: весной – 20 мая (*V. bohemica*) и осенью – 25 сентября (*L. scabrum*) 2014 г. непосредственно на территории бывшего тракторного завода. Местообитание: газон с историческими посадками березы и кустарником (см. рис. 1). Общая площадь обследованного участка составила порядка 80 м².



Рис. 1. Общий вид участка местообитания грибов (слева), *V. bohemica* среди опада прошлогодней листвы (справа). Фото автора. 20.05.2014 г.

Fig. 1. General view of the habitats of fungi (left), *V. bohemica* among the litter of last year's foliage (right). Photos by the author. 05/20/2014

Виды грибов соответствуют описаниям из электронного справочника (Агеев, Бульонкова, 2017). В частности, у *V. bohemica* шляпка прирастает к ножке только на самой верхушке, нижний край шляпки свободный (отличие от сморчков – настоящего и конического). Грибы зрелые, на что указывает полая ножка. Для *L. scabrum* характерна плоско-выпуклая шляпка, что отвечает зрелым экземплярам. Поверхность сухая темно-коричневая. Ножка цилиндрическая, расширяющаяся к основанию, серая или беловатая, покрыта серыми и черными чешуйками. Мякоть белая, при повреждении цвет почти не изменяет.

Для исследования использовались сборная проба *V. bohemica* и 4 экземпляра *L. scabrum*. Небольшой объем изъятого на участке материала и выявление лишь двух видов грибов, как нам представляется,

в какой-то степени компенсируются редким нахождением макромицетов в зоне значительного промышленного загрязнения, безусловно, сказывающегося на их элементном составе. В нашем случае других местообитаний на бывшей промышленной площадке обнаружить не удалось, несмотря на тщательное ее обследование.

В качестве контрольных (фоновых) проб проанализирован материал *L. scabrum*, отобранный осенью 2014 г. в условно чистой, свободной от выбросов стационарных и передвижных источников, зоне в Пряжинском районе Республики Карелия (юго-восточнее оз. Святозеро) и дополненный новыми образцами с этой же территории в сентябре 2018 г.

Оценка содержания химических элементов в почвенном субстрате на данном участке проводилась с использованием анализов

проб, отобранных в 2010 и 2014 гг. (май и июнь соответственно). Закрытие завода в 2008 г. исключило возможность дальнейшего значительного аэрогенного загрязнения территории, в том числе от главного источника тяжелых металлов – литейного цеха, располагавшегося в 150 м от участка отбора образцов.

Методы

Для изучения почв и грунтов использовались следующие методы:

- геохимическое опробование с учетом существующих рекомендаций (Национальный стандарт..., 2008);
- подготовка валовых проб к аналитическим исследованиям;
- определение содержания 50 химических элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на базе Института геологии КарНЦ РАН.

Геохимическое опробование проведено в июне – июле 2014 г. в 60 точках, распределенных по всей промышленной площадке на участках, свободных от оставшихся полуразрушенных корпусов завода и новой застройки, а также частично за пределами площадки в примыкающей зоне (50–60 м от бывших источников заводских выбросов). В целом применялась комбинация оценочного и регулярного отбора проб.

Пробы отбирались из верхнего (не глубже 10 см) слоя почвенно-грунтовой толщи. Предварительно место отбора при необходимости освобождалось от крупных камней, веток, остатков листвы и травы. Вес каждой отобранный пробы составлял около 500 г. В отборе проб принимали участие студенты III курса горно-геологического факультета Петрозаводского государственного университета, проходившие производственную практику.

Подготовка валовых проб к анализам проводилась в несколько этапов: 1) высушивание проб в комнатных условиях; 2) дополнительное их освобождение от постороннего материала (мелких камней, остатков растительности и т. п.); 3) ручное разделение на фракции крупности с использованием набора сит с ячейками размером: 1.0, 0.5, 0.25 и 0.1 мм; 4) измельчение (дробление, растирание).

Анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) проведен в Институте геологии КарНЦ РАН по стандартной методике (Светов и др., 2015).

При обработке полученных геохимических данных методами математической статистики проверялась гипотеза о нормальности распределения концентраций химических элементов, рассчитывались дисперсии, стандартные отклонения и средние значения. Расчеты осуществлялись с помощью статистического пакета «Анализ данных» программы Microsoft Excel.

Модернизированный (Водяницкий, 2008) суммарный показатель загрязнения рассчитывался по формуле:

$$Z_{ct} = \sum_{i=1}^n K_{ct} - (n-1), \quad (1)$$

где $K_{ct} = K_c \cdot K_t$ – коэффициент концентрации i -го элемента, превышающий единицу (K_c), учитывающий класс опасности токсиканта (K_t). Для 1-го класса опасности $K_t = 1.5$, для 2-го – 1, для 3-го – 0.5.

Образцы грибов тщательно очищались от частичек почвы, тонко нарезались, высушивались на воздухе и окончательно подвергались измельчению в кофемолке ножевого типа. Затем полученные пробы анализировались методом ICP-MS в Институте геологии КарНЦ РАН.

С помощью сравнения с действующими ПДК для Cd, Pb, Zn и Cu (Предельно допустимые..., 1986; Санитарно-эпидемиологические правила..., 2001) оценена опасность изученных грибов в случае их возможного употребления в пищу. При этом оценка дана с учетом принятого содержания в исходном продукте (свежих грибах) порядка 90 % воды, в сухих грибах – 10 %. Hg в грибах не определялась из-за отсутствия необходимого оборудования.

С использованием всех проанализированных элементов проведено сравнение данных по загрязненным образцам с авторскими фоновыми определениями (для *L. scabrum*), выполнено сопоставление содержания элементов между шляпками и ножками *L. scabrum*, а также между видами макромицетов, рассчитаны значения индекса аккумуляции (I_a). Для графических построений применялся пакет «Анализ данных» программы Microsoft Excel.

Результаты

Уровни загрязнения почв и грунтов

Для расчета медианных значений и выяснения пределов содержания химических элементов в исходную выборку включены

данные по 60 пробам почв и грунтов, включая 7 результатов, усредненных из двух анализов (основного и повторного). Резуль-

таты расчета для ряда элементов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Медианное (x_{Me}), предельное (x_{min}, x_{max}) содержание элементов в верхнем слое почво-грунтовой толщи (по фракции < 0.1 мм), кларки по А. П. Виноградову (Справочник..., 1990), региональный фон ($x_{r.b.}$) (Федорец и др., 2008), среднее содержание в почвах г. Петрозаводска ($x_{Pet.}$) (Рыбаков и др., 2013), классы опасности, ПДК и ОДК (Методические указания..., 1992; Гигиенические нормативы..., 2006, 2009), показатели вредности (Гигиеническая оценка..., 1999): измеряемые значения приводятся в мг/кг

Table 1. The median (x_{Me}), the limiting (x_{min}, x_{max}) content of elements in the upper layer of soils (by fraction < 0.1 mm), clarkes by A. P. Vinogradov (Handbook..., 1990), regional background ($x_{r.b.}$) (Fedorets et al., 2008), average content in the soils of Petrozavodsk ($x_{Pet.}$) (Rybakov et al., 2013), hazard classes, MPCs and TPCs (Guidelines..., 1992; Hygienic standards..., 2006, 2009), and indicators of harmfulness (Hygienic assessment..., 1999): the measured values are given in mg/kg

Параметр	Pb	Zn	As	Cd	Co	Ni	Cu	Mo	Cr	Sb	Mn	V	W	Sn
x_{Me}	390	494	8.92	1.14	21.3	120	207	27.1	277	6.25	2140	228	71.5	14.7
x_{min}	49.9	112	~1.97	0.45	8.14	31.2	72.7	1.26	36.1	1.14	774	~35.1	~0.89	3.00
x_{max}	23450	3020	32.0	5.63	83.4	1270	2320	198	2700	31.5	7200	13740	2490	244
Кларк	16	83	1.7	0.13	18	58	47	1.1	83	0.5	1000	90	1.3	2.5
$x_{r.b.}$	15	20	Не опр.	1.0	10	20	10	Не опр.	40	Не опр.	200	Не опр.	Не опр.	Не опр.
$x_{Pet.}$	20.6	82.1	2	1.36	7.05	19.4	31.5	0.94	30.4	0.62	399.3	62.6	0.75	1.9
Класс опасности	1	1	1	1	2	2	2	2	1*	2	3	3	3	–
ПДК или ОДК	32	55	2	0.5	Не опр.	20	33	Не опр.	Не опр.	4.5	1500	150	Не опр.	Не опр.
$K_c = x_{Me}/x_{фон}$	26.0	24.7	4.46	1.14	2.13	5.71	5.99	28.9	6.92	10.1	10.7	3.65	95.4	7.74
Показатели вредности														
K_1	35	2								4.5	3500	170		
K_2	260	15								4.5	1500	350		
K_3	–	–								–	–	–		
K_4	32	10								50	1500	150		

Примечание. 1. * – по: Водяницкий, 2008. 2. $x_{фон} = x_{r.b.}$ или $x_{фон} = x_{Pet.}$. 3. Показатели вредности: K_1 – транслокационный, K_2 – водный, K_3 – воздушный, K_4 – общесанитарный.

Note. 1. * – by: Vodyanitsky, 2008. 2. $x_{фон} = x_{r.b.}$ or $x_{фон} = x_{Pet.}$. 3. Indicators of harmfulness: K_1 – translocation, K_2 – migration in water, K_3 – migration in air, K_4 – general health and sanitary.

Проведено сопоставление рассчитанных медианного и максимального содержания элементов с их средним содержанием в земной коре – кларками по А. П. Виноградову (см. табл. 1). В случае медианных значений элементы разбиты на следующие группы (превышение кларка, раз):

- более 1000 – Te₁₀₁₈
- от 100 до 10 – Se_{67.1} W_{55.0} Mo_{24.7} Pb_{24.4} Sb₁
Bi_{2.5}
- от 10 до 5 – Cd_{8.79} Zn_{5.95} Sn_{5.88} As_{5.24}
- от 5 до 1 – Hf_{4.72} Cu_{4.39} Cr_{3.33} Ag_{2.61} V_{2.54} Mn₂
Ni₁₄ Ti_{2.07} Ba_{1.52} Co_{1.23} Zr_{1.19}

Медианное содержание остальных 28 элементов не превышает кларковых значений.

Список элементов, максимальное содержание которых превышает кларки более чем в 3 раза, выглядит следующим образом:

- более 1000 – Te₂₅₉₆ W₁₉₁₅ Bi₁₈₄₃ Pb₁₄₆₆
- от 500 до 100 – Se₄₀₇ Mo₁₈₀ V₁₅₃ Ag₁₁₄
- от 100 до 50 – Sn_{97.5} Sb_{62.9}
- от 50 до 10 – Cu_{49.4} Cd_{43.3} Zn_{36.3} Cr_{32.6} Ni_{21.9}
As_{18.8} Hf_{14.6}

Таблица 2. Оценка степени химического загрязнения почвы (Санитарно-эпидемиологические требования..., 2003)

Table 2. Assessment of the degree of chemical soil contamination (Sanitary-epidemiological requirements..., 2003)

Категория загрязнения	Содержание в почве, мг/кг			Z_c почв
	1 класс	2 класс	3 класс	
Чистая	От фона до ПДК	От фона до ПДК	От фона до ПДК	–
Допустимая	От 2 фоновых значений до ПДК	От 2 фоновых значений до ПДК	От 2 фоновых значений до ПДК	< 16
Умеренно опасная			От ПДК до K_{max}	16–32
Опасная	От ПДК до K_{max}	От ПДК до K_{max}	$> K_{max}$	32–128
Чрезвычайно опасная	$> K_{max}$	$> K_{max}$		> 128

Примечание. K_{max} – максимальное значение допустимого уровня содержания элемента по одному из четырех показателей вредности.

Note. K_{max} – the maximum value of the permissible level of the element content for one of the four indicators of harmfulness.

- от 10 до 5 – Mn_{7.20} Zr_{5.71}
- от 5 до 3 – P_{4.72} Co_{4.63} Ba_{4.51} Ti_{3.90}

Этот список практически повторяет предыдущий за исключением дополнения Р в нижней группе и некоторых перемещений между группами.

Обращает на себя внимание значительное содержание в изученных почвах и грунтах Тe (от 0.25 до 2.6 мг/кг). Максимальное содержание Тe зафиксировано в пробе, в которой также определено наибольшее из всех содержание (мг/кг): Se (20.3), Zr (971) и Hf (14.6).

В табл. 1 приведены сведения о классах опасности, ПДК (ОДК), показателях вредности и фоновом содержании основных элементов-загрязнителей изучаемой территории. Для некоторых элементов фоновое содержание не выяснено, поэтому при расчетах по формуле (1) используется их содержание в почвах г. Петрозаводска (без учета статистически аномальных «трехсигмовых» значений)? близкое к кларку (см. табл. 1).

В табл. 2 показаны уровни загрязнения почв химическими элементами.

Элементы, для которых действующими нормативами установлены валовые предельно или ориентировочно допустимые количества (ПДК / ОДК), формируют по превышению ПДК (ОДК) в песчаных и супесчаных почвах с учетом фона или кларка следующие ряды (раз):

- по медианному значению: Pb_{11.7}Zn_{8.61}Cu_{5.96}Ni_{4.99}As_{3.61}Mn_{1.29}Sb_{1.28}V_{0.92}Cd_{0.29};
- по максимальному значению: Pb₇₃₂V₉₁Cu_{70.0}Ni_{62.4}Zn_{54.5}As_{15.1}Cd_{9.26}Sb_{6.88}Mn_{4.67}.

В качестве фоновых значений принято медианное содержание Pb, Zn, Cu, Mn, Ni, Cd в почвах Карелии (см. табл. 1). Для остальных элементов расчеты сделаны с учетом кларкового содержания.

Наибольшая экологическая опасность связана с мельчайшими частицами пыли, которые могут при проведении строительных, погрузочных работ или разносе ветром попадать в органы дыхания рабочих и жителей города. В случае если эти частицы содержат токсичные вещества, их опасность возрастает. Кроме того, опасные элементы, сосредоточенные в пылеватых частицах, могут легче попадать в поверхностные и грунтовые воды, извлекаться растениями. В связи с этим с помощью представленных геохимических рядов и табл. 1 и 2 оценивается степень химической опасности фракции крупности < 0.1 мм изучаемых техногенно загрязненных почв и грунтов, содержащих такие частицы.

Анализ показывает, что по медианному содержанию Pb, превышающему K_{max} (260 мг/кг), загрязнение на большей части изученной территории относится к категории «чрезвычайно опасная», Zn, Cu, Ni, As, Sb – «опасная», Mn, – «умеренно опасная», V – «допустимая». Отмечено, что ПДК (ОДК) Pb, Zn, Cu и Ni превышены в 100 % точек отбора проб. Так, максимальное содержание Pb (23450 мг/кг), являющегося прежде всего отходом литейного производства, превышает ПДК для почв более чем в 730 раз, минимальное (49.9 мг/кг) – в 1.6 раза.

В пробах техногенного грунта, отобранных в местах ликвидированного полотна железной дороги в северной и центральной частях заводской территории, в значительных количествах присутствуют (превышение ОДК с учетом фона): Cu (от 16.7 до 70), Zn (от 15.8 до 54), Cd (от 3 до 9). На этих же участках повышенено содержание (мг/кг): W (680–2490), Mo (27.7–170), Bi (0.21–0.35), Sb (6.86–31.5 или 1.4–6.9 ПДК).

В районе бывшей заводской котельной, ранее работавшей на мазуте, почвы сильно загрязнены V (от 8 до 91 ПДК с учетом кларка) и Ni (от 12 до 62 ОДК с учетом фона).

Статистически аномальное содержание Sn (203–284 мг/кг) и резко повышенные количества Zn (1760–2650 мг/кг или 32–48 ПДК) обнаружены за пределами производственной площадки, в заводском парке «Ямка» на противоположном берегу р. Лососинка. Содержание Pb в этих пробах достигает 890–1130 мг/кг (в 2010 г. в этой же точке зафиксированы сходные концентрации (мг/кг): Sn – 267, Zn – 1840, Pb – 1040).

Величина Z_{ct} для медианного содержания элементов-загрязнителей, приведенных в табл. 1, учитываемых при ее расчете по формуле (1), составила 193.4 (Z_c = 220.5 – без учета степени токсичности элементов). Согласно табл. 2, по этому показателю загрязнение самой мелкой из изученных фракций почв и грунтов в целом соответствует категории «чрезвычайно опасная». При этом к данной категории загрязнения относится 75 % точек отбора проб, а к категории «опасная» – остальные 25 %.

Загрязнение относится к категории «чрезвычайно опасная» и по превышению ПДК такого элемента первого класса опасности, как Pb. Из 100 % 2/3 точек опробования соответствуют категории загрязнения Pb «чрезвычайно опасная». При этом 3.3 % определений в выборке не пересекаются с пробами категории «чрезвычайно опасная», выявленными по критерию Z_{ct}. Таким образом, не менее 78 % мест отбора проб по фракции < 0.1 мм следует отнести к категории загрязнения «чрезвычайно опасная», а остальные – к категории «опасная».

С более крупными фракциями, за редким исключением, связано меньшее содержание элементов-загрязнителей, в связи с чем по средним значениям, рассчитанным с учетом выбранного закона распределения, они попадают в категорию «опасная» (табл. 3).

Отсутствие определений фонового содержания Te, Bi и Se, концентрации которых в загрязненных почвах и грунтах многократно превышают кларковые значения, не позволило рассчитать коэффициенты концентрации этих элементов. Соответственно, при определении суммарного показателя загрязнения они не использовались.

СанПиН 2.1.7.1287-03 [13] устанавливает правила по использованию почв в зависимости от категории их загрязнения (табл. 4).

Таблица 3. Расчет суммарного показателя загрязнения для средних значений содержания элементов (мг/кг) по фракциям крупности (мм)

Table 3. Calculation of the total pollution index for the average values of elements content (mg/kg) by particle size fractions (mm)

Элемент	x_{Me} , Мг/кг				$x_{фон.}$, Мг/ кг	$K_{ст_i}$			
	1.0–0.5*	0.5–0.25	0.25–0.1	< 0.1		1.0–0.5	0.5–0.25	0.25–0.1	< 0.1
Pb	674.0	334.1	295.5	536.4	15	49.08	24.33	21.52	39.06
Zn	541.7	451.0	500.8	854.5	20	9.90	8.24	9.15	15.61
As	4.05	3.34	3.80	7.80	2	3.04	2.51	2.85	5.85
Cd	0.58	0.45	0.59	1.10	1	< 1	< 1	< 1	1.18
Co	13.9	9.89	12.2	20.8	10	1.96	1.39	1.72	2.93
Ni	52.8	43.4	51.0	90.6	20	2.72	2.24	2.63	4.67
Cu	146.8	83.9	89.7	156.2	10	4.66	2.66	2.85	4.96
Mo	7.60	4.86	8.46	20.49	0.94	8.09	5.17	9.00	21.80
Cr	105.6	71.8	99.9	214.7	40	5.21	3.54	4.93	10.59
Sb	2.44	1.79	2.29	4.53	0.62	3.94	2.89	3.69	7.31
Mn	1402.5	1006.6	1086.4	1754.3	200	1.76	1.26	1.36	2.20
V	104.3	77.5	111.4	204.2	62.6	< 1	< 1	< 1	1.63
W	14.2	12.7	20.4	58.5	0.75	9.47	8.47	13.60	39.00
Sn	70.4	49.0	41.1	69.1	1.9	18.53	12.89	10.82	18.18
$Z_{ст}$						107.3	64.6	73.1	162.0

Примечание. 1. * – фракции крупности, мм. 2. Данные по средним значениям концентраций приведены для 8 образцов, из которых выделено по 4 фракции крупности. 3. За фоновые значения принят региональный фон или содержание элементов в почвах г. Петрозаводска (близкое к кларку) (см. примечание 2 в табл. 1).

Note. 1. * – particle size fractions, mm. 2. Data on average concentrations are given for 8 samples, each of which are separated into 4 particle size fractions. 3. A regional background or content of elements in the soils of Petrozavodsk (close to clark) is adopted as background values (see Note 2 in Table 1).

Таким образом, результаты исследований подтвердили наличие значительного остаточного (накопленного) загрязнения тяжелыми металлами и металлоидами почв и грунтов в центральной части г. Петрозаводска.

Накопление токсичных элементов в макромицетах

Нормируемые токсиканты. В табл. 5 представлено содержание основных (нормируемых) токсикантов в макромицетах, собранных в зоне загрязнения на площадке закрывшегося тракторного завода.

Таблица 4. Рекомендации по использованию почв в зависимости от степени их загрязнения
Table 4. Recommendations on the use of soils depending on the extent of their contamination

Категория загрязнения почв	Рекомендации по использованию почв
Чистая	Использование без ограничений
Допустимая	Использование без ограничений, исключая объекты повышенного риска
Умеренно опасная	Использование в ходе строительных работ под отсыпки котлованов и выемок, на участках озеленения с подсыпкой слоя чистого грунта не менее 0.2 м
Опасная	Ограниченоное использование под отсыпки выемок и котлованов с перекрытием слоем чистого грунта не менее 0.5 м. При наличии эпидемиологической опасности – использование после проведения дезинфекции (дезинвазии) по предписанию органов госсанэпидслужбы с последующим лабораторным контролем
Чрезвычайно опасная	Вывоз и утилизация на специализированных полигонах. При наличии эпидемиологической опасности – использование после проведения дезинфекции (дезинвазии) по предписанию органов госсанэпидслужбы с последующим лабораторным контролем

Таблица 5. Содержание тяжелых металлов в макромицетах и почвенном субстрате промышленно загрязненной территории, мг/кг воздушно-сухой массы

Table 5. The content of heavy metals in macromycetes and soil substrate of industrially contaminated territory, mg/kg of air-dry sample

Объект		Pb	Cd	Zn	Cu
<i>L. scabrum</i> (шляпка), n = 4	пределы	1.53–14.3	0.366–2.47	96.3–300.7	20.1–31.0
	медиана	9.42	0.606	149.8	23.2
<i>L. scabrum</i> (ножка), n = 4	пределы	1.04–4.18	0.146–0.981	65.0–119.2	7.07–16.7
	медиана	2.44	0.189	84.1	10.2
<i>L. scabrum</i> (шляпка), контроль		0.360	1.83	140.1	12.8
<i>L. scabrum</i> (ножка), контроль		0.397	0.607	86.7	8.04
<i>V. bohemica</i> (сборная проба)		2.38	0.315	341.5	92.0
Почва на загрязненном участке сбора грибов в 2010 г. (глубина 0–0.1 м)		92.7	0.304	168.4	66.2
То же (глубина 1 м)		705.0	0.432	257.3	559.3
Почва на загрязненном участке сбора грибов в 2014 г. (глубина 0–0.1 м)		117.8	1.15	392.6	181.1
ПДК в грибах		0.5	0.1	20	10

Примечание. ПДК приводится в пересчете на исходный продукт с учетом содержания сухих веществ в нем и в конечном продукте.

Note. MPCs are given in terms of the initial product, taking into account the content of dry substances in it and in the final product.

Из табл. 5 видно, что больше всего Pb и Cd накапливается в шляпках *L. scabrum*, Zn и Cu – в *V. bohemica*. Превышение ПДК (на сырую массу) отмечается в шляпках (Pb, Cd, Zn) и ножках (Cd) *L. scabrum* и в *V. bohemica* (Zn, Cu). Содержание Cd в шляпках контрольных образцов *L. scabrum* также превышает ПДК (1.16–3.34 мг/кг).

Сравнение с фоном. Содержание Pb, U, Bi, Y, ΣTR, W, Th, Ba, Cu, Ag и Ni в шляпках *L. scabrum* во всех случаях превышает фоновые значения (рис. 2). В ножках данного вида число таких элементов меньше: Pb, U, Bi, Ba и Ag (рис. 3). Для медианного содержания в условиях остаточного промышленного загрязнения элементы формируют следующие ряды превышений над фоном: Pb >> U > Bi > Y > ΣTR > W > Th > Ba > Cu > Ag > Sr > Ti > Ni > Zr > Nb > Sb = Zn (шляпки) и Pb > U > Bi > Ba > Ag > Th > W > ΣTR > Cu > Y > Ti > Tl (ножки). Кроме того, иногда к этим эле-

ментам могут добавляться: Tl, Cd, Li (шляпки), P, Cd, Zn, Hf, Zr, Ta (ножки) (см. рис 2, 3).

В *L. scabrum* фоновое содержание Sc, Rb, Cs, Sn, Co, Mo и Mn во всех случаях выше, чем в зоне загрязнения. Для Tl > Pb > Cd > Bi > Sr > Zn (в шляпках) и Cd > Bi > Tl > Y > Mo > Pb > Ta > Zr > Hf = P (в ножках) наблюдается наибольший разброс значений (наибольшая контрастность).

В контрольной зоне содержание Tl, Sb, Li, Nb, Sr, Zr, Bi, Y, Sn, Cr, Th, Mn, Pb, Ni, Co, Sc, ΣTR, U, W в шляпках *L. scabrum* не превышает их содержания в ножках ($C_{шл}/C_n \leq 1$), в зоне промышленного загрязнения – только Tl, U, Bi и Ta (рис. 4). За исключением перечисленных все остальные элементы в большей степени концентрируются в шляпках грибов. Как видно из рис. 4, большее число элементов активнее накапливается в шляпках, чем в ножках, на загрязненном участке по сравнению с фоновым. Здесь в качестве исключения можно назвать: Rb, Tl, Ta, U, Cs, Hf, P и Ba.

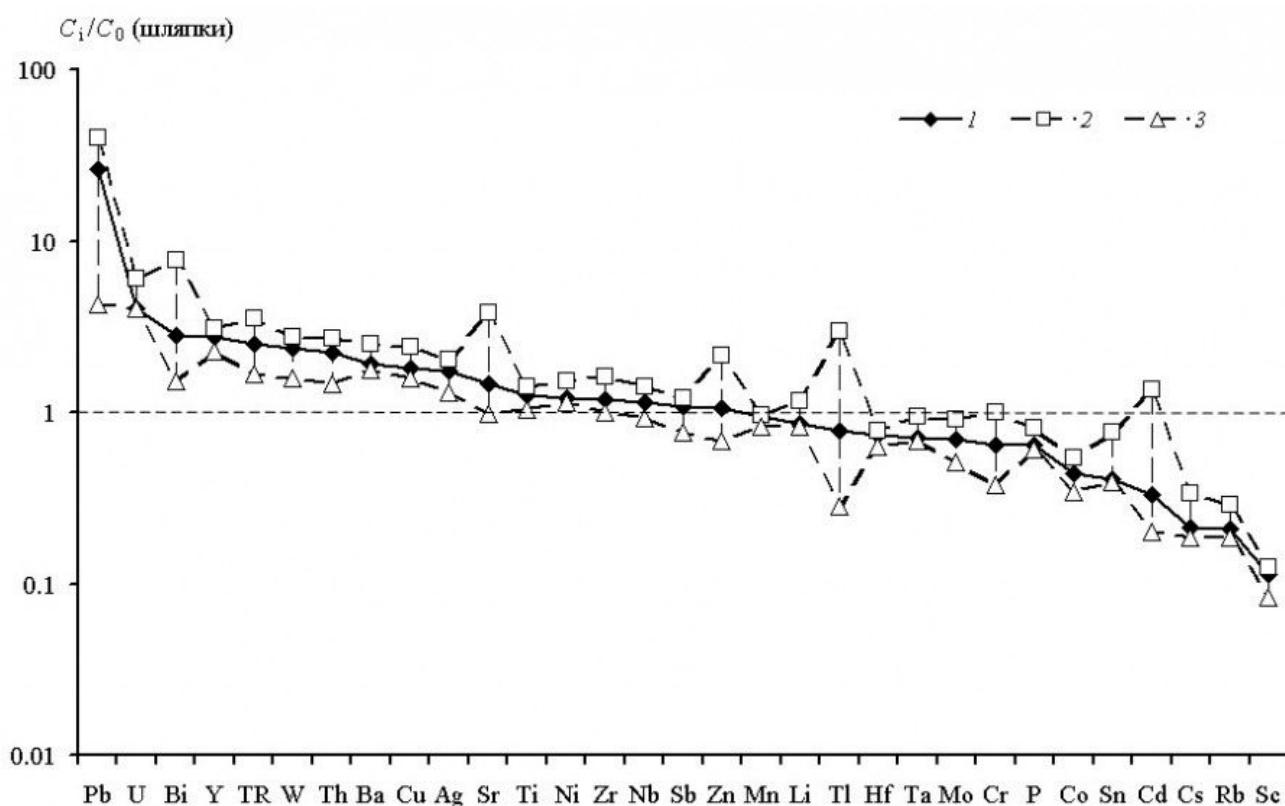


Рис. 2. Отношение содержания элементов на загрязненном участке промплощадки в шляпках *L. scabrum* (C_i) к фону (C_0): 1 – по медианному значению; 2 – по максимальному значению; 3 – по минимальному значению

Fig. 2. The ratio of the content of elements on the contaminated industrial site in the caps of *L. scabrum* (C_i) to the background (C_0): 1 – by the median value; 2 – by the maximum value; 3 – by the minimum value

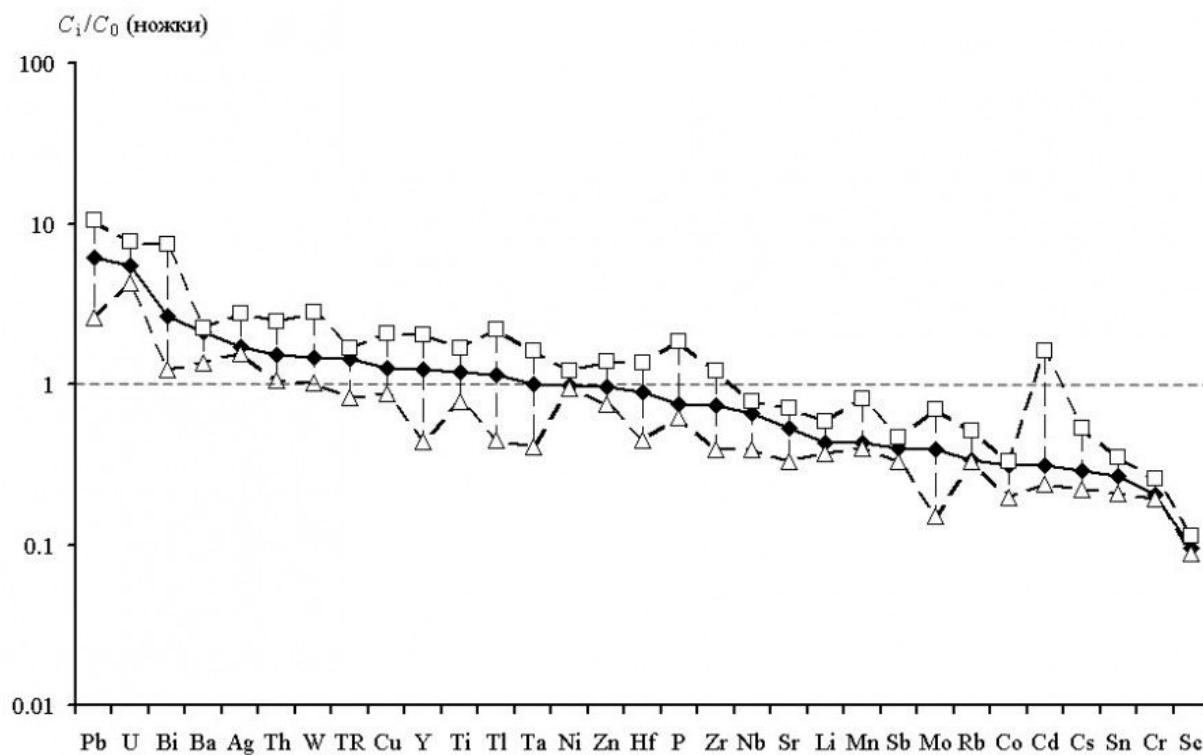


Рис. 3. Превышение содержания элементов на загрязненном участке (C_i) над фоном (C_0) в ножках *L. scabrum*: обозначения см. на рис. 2

Fig. 3. The ratio of the content of elements on the contaminated industrial site in the stems of *L. scabrum* (C_i) to the background (C_0): for designations see Fig. 2

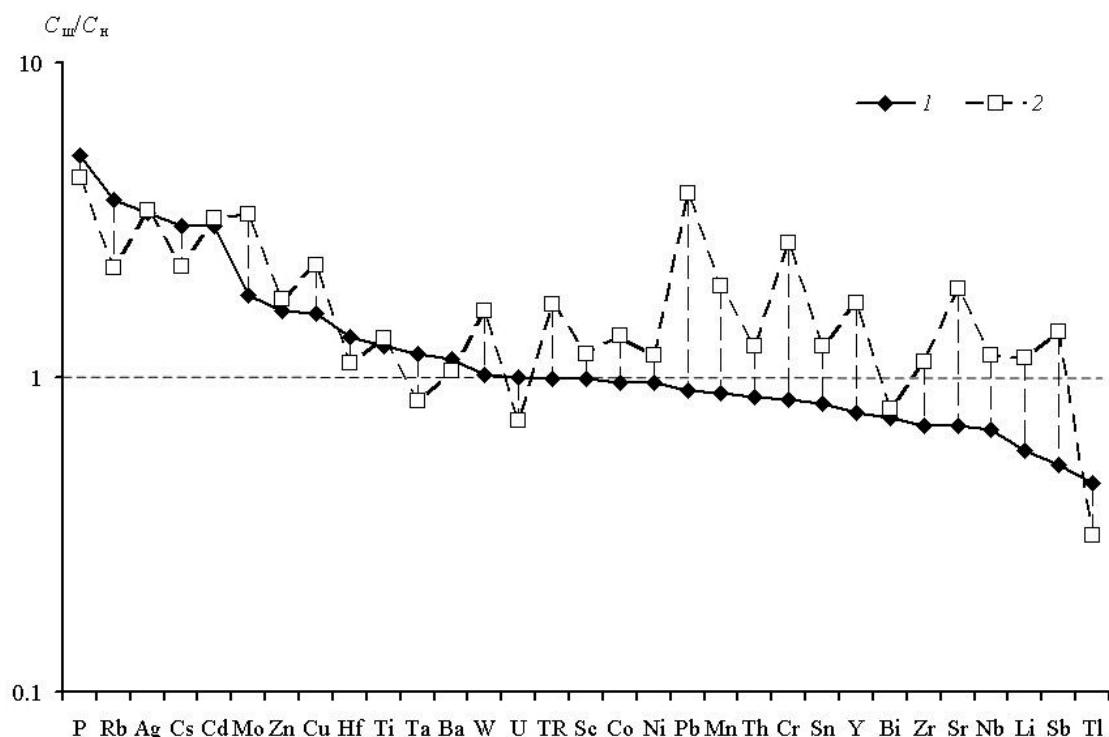


Рис. 4. Соотношение содержания элементов в шляпках и ножках *L. scabrum* ($C_{шл}/C_{ст}$): 1 – контрольный участок; 2 – промплощадка (по медианным значениям)

Fig. 4. The ratio of the content of elements in the caps and stems *L. scabrum* (C_{cap}/C_{st}): 1 – control site; 2 – industrial site (by the median values)

Сравнение видов. Содержание большинства элементов, в том числе загрязнителей, выше в весенних грибах, чем в осенних (рис. 5). Исключение представляют Rb

(во всех случаях), Cs, а из тяжелых металлов – Pb, Cd и Ag (больше половины проб *L. scabrum*), Bi, Tl, Sn и Ta (меньше половины проб *L. scabrum*).

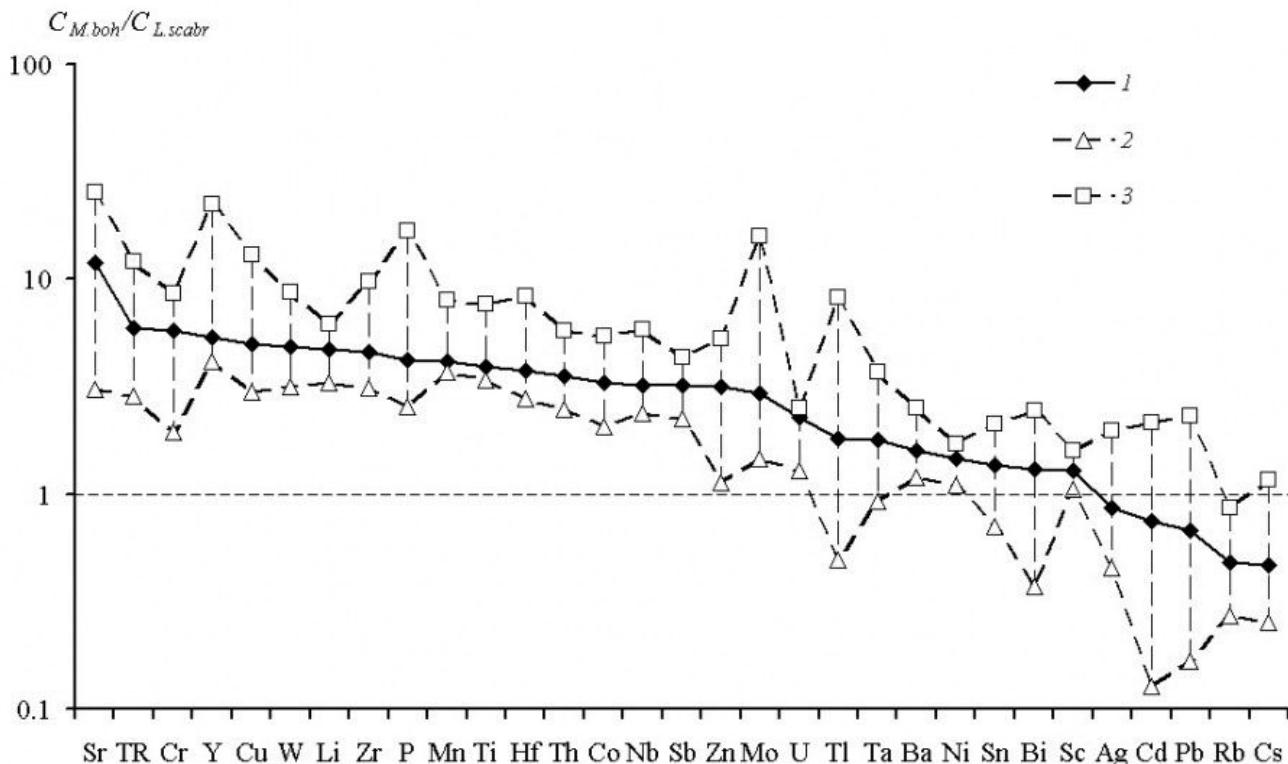


Рис. 5. Соотношение содержания элементов в сборной пробе *V. bohemica* (C_{Vboh}) и в *L. scabrum* (C_{Lscab}) ($n = 8$): содержание в *L. scabrum*: 1 – медианное; 2 – максимальное; 3 – минимальное

Fig. 5. The ratio of the content of elements in the composite sample of *V. bohemica* (C_{Vboh}) and *L. scabrum* (C_{Lscab}) ($n = 8$): the content in *L. scabrum* 1 – median; 2 – maximum; 3 – minimum

Максимумы и минимумы содержания элементов в двух изученных на техногенно загрязненной территории видах макромицетов достаточно точно соответствуют друг другу (рис. 6): линейный коэффициент корреляции для выборки логнормально распределенных значений содержания 30 элементов + Σ TR равен 0.95 ($r_{\text{крит}} = 0.48$; $P = 99\%$, $f = 28$).

Отношение к содержанию в почве. В большинстве случаев содержание элементов в загрязненном почвенном субстрате выше, чем в грибах (см. рис. 6). Максимумы таких элементов-загрязнителей, как Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, Sb, Cd, совпадают с часто резким ростом содержания соответствующих элементов в почве на глубине 1 м от поверхности. Вероятно, это можно объяснить выносом указанных токсикантов в верхние слои почвенно-грунтовой толщи корнями растений, что важно для *L. scabrum* (симбионт). В случае *V. bohemica* (сапрофит) может быть существенно перераспределение элементов за счет опада и отпада. Исключение представ-

ляет Sn, одной из техногенных форм нахождения которого в почвах является оксидная (Рыбаков, Кевлич, 2017). Также в оксидной форме в загрязненных почвах находится Pb, однако в адсорбированном виде его содержание по отношению к валовому содержанию в 1.5–2.5 раза выше, чем относительное содержание также адсорбированного частицами ППК Sn.

В качестве ориентировочных в почвенном субстрате для расчета значений индекса аккумуляции использовались определения содержания элементов в 2014 г. на уровне глубины почвенно-грунтовой толщи 0–0.1 м (см. рис. 6).

В случае *V. bohemica* значение индекса аккумуляции (I_a) > 1 зафиксировано только для P (9.06) (содержание Bi в почве ниже предела обнаружения и в расчет не принимается), в случае *L. scabrum* (по медианным значениям) – для P (2.14) и Rb (1.27). I_a колеблется в пределах от 1.0 до 0.1 у следующих элементов: Zn (0.870), Rb (0.612), Tl (0.511),

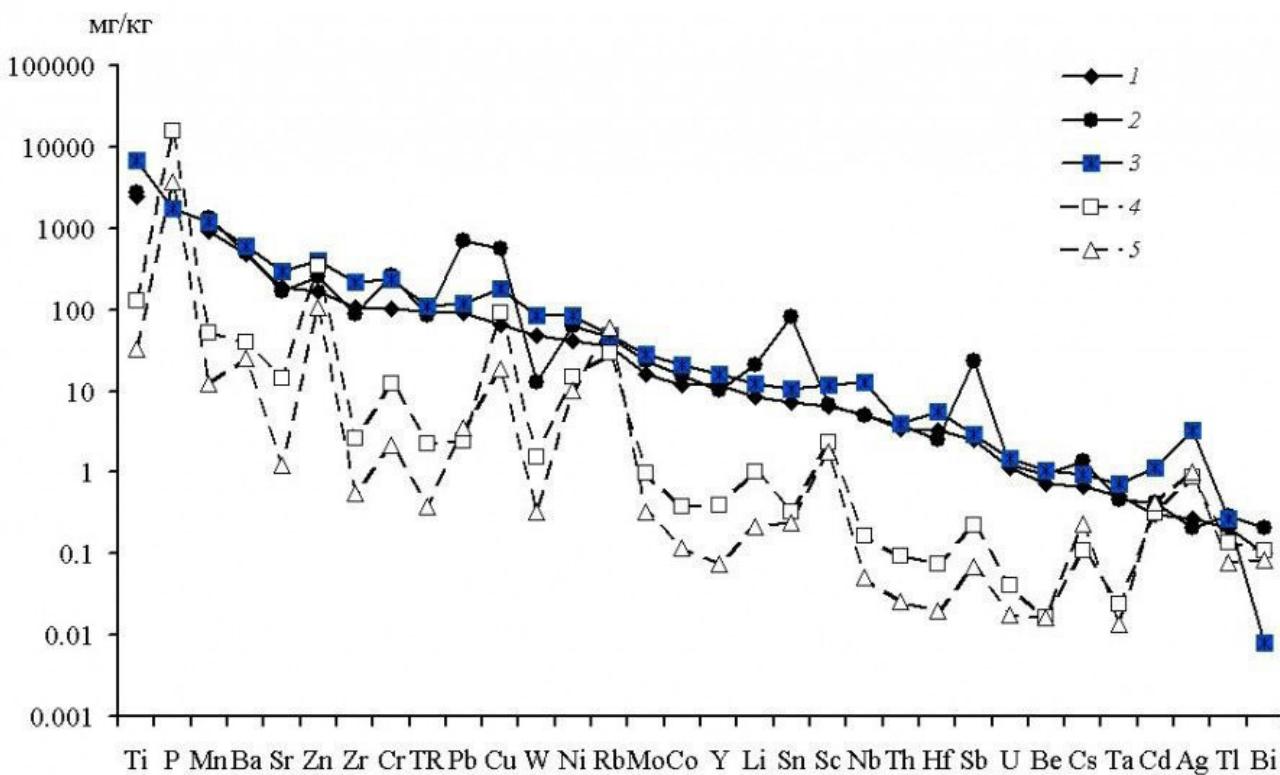


Рис. 6. Содержание элементов: 1–3 – в почве: 1 – на глубине 0–0.1 м; 2 – на глубине 1 м (2010 г.); 3 – на глубине 0–0.1 м (2014 г.); 4 – в сборной пробе *V. bohemica*; 5 – в *L. scabrum* (медианы, $n = 8$)

Fig. 6. The content of elements: 1–3 – in soils: 1 – at a depth of 0–0.1 m; 2 – at a depth of 1 m (2010); 3 – at a depth of 0–0.1 m (2014); 4 – in the composite sample of *V. bohemica*; 5 – in *L. scabrum* (medians, $n = 8$)

Cu (0.508), Cd (0.275), Ag (0.267), Sc (0.194), Ni (0.173), Cs (0.113) (*V. bohemica*), Cd (0.368), Ag (0.309), Tl (0.281), Zn (0.274), Cs (0.242), Sc (0.152), Ni (0.119), Cu (0.102) (*L. scabrum*). В остальных случаях $I_a < 0.1$ (слабое накопление или – его отсутствие). Так, содержание Mn в грибах оказалось гораздо ниже ориентировочного содержания в почве: 12.4 мг/кг – в *L. scabrum* (медианное содержание, $n = 8$) и 51.5 мг/кг – в *V. bohemica* против 1187 мг/кг ($I_a = 0.010$ и 0.043 соответственно). Содержание V в *L. scabrum* во всех случаях было ниже чувствительности метода, а в *V. bohemica* составило 2.41 мг/кг против 176.1 мг/кг – в почвенном субстрате ($I_a = 0.023$). Такие элементы, как Zr, TR, Hf, W, Nb, Sr, Ti, Co, Y, Th, Cr, практически не накапливаются в плодовых телах *L. scabrum* относительно почвы ($I_a < 0.01$).

Обсуждение

В ходе выполнения работы нами получены новые, уточненные данные о состоянии загрязнения бывшей заводской площадки, преобразуемой в городской квартал.

Геохимическим исследованием подтверждено наличие на данной территории значительного загрязнения почв и грунтов тяжелыми металлами и металлоидами.

Указанное загрязнение по своему уровню в целом неравномерно распределено по поверхности площадки, хотя концентрация таких элементов, как Pb, Zn, Cu и As, оказалась выше ПДК (ОДК) во всех пробах.

В самой мелкой из изученных фракции крупности (< 0.1 мм) содержание элементов-загрязнителей в целом выше, чем в более крупных (от 0.1 до 1.0 мм). Исключение представляют Pb и Sn, концентраторами которых частично являются их кислородные соединения (Рыбаков, Кевлич, 2017).

Техногенно загрязненные почвы и грунты бывшей промышленной площадки по действующим нормативам соответствуют категориям загрязнения почв «чрезвычайно опасная» и «опасная». Для первой категории санитарные правила рекомендуют вывоз загрязненного грунта и утилизацию его на специализированных полигонах, для второй – ограниченное использование под отсыпки выемок и котлованов с перекрытием слоем чистого грунта не менее 0.5 м (за пределами жилых зон).

Отсутствие определений фоновых концентраций Te, Bi и Se, содержание которых в почвах и грунтах многократно превышает кларковые значения, не позволило рассчи-

тать коэффициенты концентрации этих элементов. Соответственно, при определении суммарного показателя загрязнения они не использовались.

Отнесение техногенно загрязненных почв и грунтов к категориям загрязнения «чрезвычайно опасная» или «опасная» по санитарно-токсикологическим показателям будет зависеть от относительного количества присутствующей в них фракции крупности с размером частиц < 0.1 мм. Чем больше в грунте таких частиц, тем большая опасность будет с ним связана.

Изучение микроэлементного состава макромицетов, ограниченно произрастающих только на одном участке в зоне остаточного промышленного загрязнения, показало их явную опасность в случае употребления в пищу. Опасность могут представлять как весенние, так и осенние виды шляпочных грибов. Основные токсикианты в них накапливаются в разных соотношениях: в *V. bohemica* устойчиво больше Cu и Zn, в то время как *L. scabrum* в целом сильнее аккумулирует Pb и Cd. Такое распределение может быть связано с изменением содержания в почвенном субстрате подвижных (доступных) форм элементов в сезонной динамике, при изменении влажности, температуры, в зависимости от микробиологической активности и образующихся продуктов разложения растительных остатков (Гукалов, 2015). В этой связи, в частности, особенностью 2014 г. является выпадение большего количества осадков в мае – 56.9 мм (до 20 мая – 44.6 мм) по сравнению с сентябрем – 29.5 мм (по данным метеостанции «Петрозаводск»: Специализированные массивы..., 2018). При этом почвы в районе г. Петрозаводска в мае прогревались хуже, чем в сентябре: суммы среднесуточных температур на глубине 20 см, по специализированным данным, составили 29.1 и 41.3 °С соответственно, что является ориентировочным для наших исследований. Таким образом, сезонные изменения почвенных условий могут рассматриваться как дополнение к гипотезе о влиянии видовых различий, в том числе типа питания, на особенности накопления элементов в плодовых телах макромицетов (см. рис. 5).

Проведенное сравнение с фоновым содержанием выявило приоритетные элементы, поступающие из загрязненного почвенного субстрата в *L. scabrum* на территории бывшей промплощадки в г. Петрозаводске. В шляпки грибов в повышенных количествах

поступают элементы, отнесенные нами к техногенным ассоциациям (Рыбаков, Веселкова, 2015): Pb, Bi, W, Ba, Cu, Ag, Ni, Sb и Zn, а также имеющие преимущественно природное происхождение: U, Y, TR, Th, Sr, Ti, Zr, Nb. В ножках эти группы более компактны: Pb, Bi, Ba, Ag, W, Cu и U, Th, Tr, Y, Ti, Tl соответственно. Содержание Cd в контрольных пробах *L. scabrum* достаточно велико (особенно в шляпке), поэтому загрязнение этим токсикиантом в пределах импактной зоны подтверждается его максимальным содержанием и выше отмеченным превышением ПДК.

Относительно почвенного субстрата изученные виды макромицетов накапливают элементы, в том числе токсикианты, в разной степени, что отражается на величине индекса аккумуляции. Так, в случае *V. bohemica* в пределах зоны промышленного загрязнения $I_a > 1$ определен только для P, а в случае *L. scabrum* (по медианному содержанию) – для Pb и Rb. Для остальных элементов, включая токсичные, $I_a < 1$. Расширенные ряды интенсивности накопления в макромицетах элементов-загрязнителей ($I_a > 0.1$) выглядят следующим образом: P >> Zn > Rb > Tl > Cu > Cd > Ag > Sc > Ni > Cs и т. д. (*V. bohemica*), P > Rb > Cd > Ag > Tl > Zn > Cs > Sc > Ni > Cu и т. д. (*L. scabrum*). Отсутствие в этих рядах Pb ($I_a = 0.02–0.03$) не свидетельствует тем не менее о незначительности его вредного влияния на биоту, причем совместного с другими токсичными элементами, накапленными на промышленно загрязненной территории.

Заключение

Почвы и грунты бывшей промышленной площадки, располагавшейся на берегу реки Лососинки в центральной части современного г. Петрозаводска, характеризуются высоким уровнем загрязнения тяжелыми металлами и металлоидами. Установлено, что основным источником загрязнения Pb, Zn, Cu, Ni, Sb, Sn и другими токсикиантами являлось литейное производство, V и Ni – сжигание мазута в заводской котельной. Высокое содержание Cu, Zn, Cd, W, Mo, Bi и Sb обнаружено на участках ликвидированного железнодорожного полотна. Определено, что основная часть загрязнения связана с мелкими и тонкими фракциями почв и грунтов. В случае непринятия нормативно предусмотренных мер для обезвреживания токсикиантов на данной территории сохраняется опасность для биоты, попадающей в зону воздействия.

Впервые изученные виды макромицетов из зоны накопленного загрязнения в центральной части г. Петрозаводска с разной интенсивностью концентрируют химические элементы, в том числе токсичные, по сравнению с фоновыми определениями (*L. scabrum*) и почвенным субстратом. В основном элементы-загрязнители (Pb, W, Bi, Cu, Zn, Sb и т. д.) накапливаются в грибах (особенно в шляпках), отобранных в зоне загрязнения, в больших количествах, чем на фоновой (контрольной) территории. Вместе с тем для некоторых тяжелых металлов, в том числе Sr, Co, Cr, Y, Sn, Mo, Ni и Mn, а также Cd, Tl и Mo, необходим более детальный анализ на фоновых участках для выявления источников (природных и техногенных, включая осаждения из трансграничных и межрегиональных переносов).

Несмотря на различия в количественном содержании большинства элементов в двух изученных видах макромицетов (*V. bohemica* и *L. scabrum*), их поступление в плодовые тела грибов в обоих случаях оказывается сходным по своему характеру, что показано на соответствующей диаграмме и подтверждено рассчитанным линейным коэффициентом корреляции ($r = 0.95$).

Возможное применение изученных видов макромицетов в зонах техногенного загрязнения для целей биоремедиации автоматически исключает их дальнейшее использование в качестве продуктов питания. Поэтому, помимо исследования грибов, тем более применительно к доступным для населения загрязненным участкам, необходим поиск и выявление видов растений, которые не используются в пищу, но хорошо растут и активно аккумулируют тяжелые металлы.

Библиография

- Агеев Д. В., Бульонкова Т. М. Грибы Новосибирской области . URL: <http://mycology.su> (дата обращения: 21.10.2018).
- Анищенко Л. Н., Ладнова Г. Г., Фролова Н. В. Особенности накопления тяжелых металлов плодовыми телами макромицетов в условиях сочетанного радиационно-химического загрязнения // В мире научных открытий. 2016. № 8 (80). С. 81–96.
- Водяницкий Ю. Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах . М.: Почв. ин-т им. В. В. Докучаева, 2008. 164 с.
- Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве . Утв. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 19.02.2006 г. № 1. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_58393/ (дата обращения: 19.05.2018).
- Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2511-09 Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве . Утв. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 18 мая 2009 г. № 32. М., 2009. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_88788/ (дата обращения: 27.07.2016).
- Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест: Методические указания. МУ 2.1.7.730-99 . Утв. Главным государственным санитарным врачом РФ от 07.02.1999 г. URL: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=EXP&n=286662#04078424023304481> (дата обращения: 20.05.2018).
- Горбунов А. В., Ляпунов С. М., Окина О. И. О накоплении тяжелых и токсичных металлов базидиальными грибами // Микология и фитопатология. 2013. Т. 47. Вып. 1. С. 12–18.
- Гукалов В. Н. Оценка состояния тяжелых металлов в черноземах южно-европейской группы степной почвенно-биоклиматической области в системе агроландшафта: Дис. ... д-ра с.-х. наук . М., 2015. 357 с.
- Исаева Л. Г. Содержание элементов в трутовых и съедобных грибах в условиях аэротехногенного загрязнения // Грибные сообщества лесных экосистем / Под ред. В. Г. Стороженко, А. В. Руоколайнен. Т. 4. М.; Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2014. С. 26–37.
- Кабата-Пендас А., Пендас Х. Микроэлементы в почвах и растениях . М.: Мир, 1989. 439 с.
- Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства . Утв. Заместителем Министра сельского хозяйства РФ от 10.03.1992. URL: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=EXP;n=417816;dst=100001> (дата обращения: 13.06.2016).
- Национальный стандарт Российской Федерации ГОСТ Р 53123-2008 (ИСО 10381-5:2005) «Качество почв. Отбор проб. Часть 5. Руководство по изучению городских и промышленных участков на предмет загрязнения почвы» . URL: <http://www.norm-load.ru/SNiP/Data1/56/56741/index.htm#i294740> (дата обращения: 20.06.2015).
- Правила землепользования и застройки города Петрозаводска в границах территории Петрозаводского городского округа . Утв. Решением сессии Петрозаводского городского совета от

- 11.03.2010 № 26/38–771. URL: <http://docs.cntd.ru/document/919330320> (дата обращения: 18.05.2018).
- Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов и мышьяка в продовольственном сырье и пищевых продуктах . Утв. Главным государственным санитарным врачом СССР 31.03.1986 г. № 4089-86. URL: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=ESU&n=14079#0> (дата обращения: 19.05.2018).
- Рыбаков Д. С. Геоэкология Карелии: геохимический подход к проблемам оценки риска . Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2017. 311 с.
- Рыбаков Д. С., Веселкова С. А. Ассоциации химических элементов в загрязненных почвогрунтах бывшей промышленной площадки // Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы: Материалы четвертой Междунар. научно-практ. конф. Петрозаводск, 30 сент.–2 окт. 2015 г. Воронеж: Научная книга, 2015. С. 191–194.
- Рыбаков Д. С., Кевлич В. И. Микроэлементы техногенно загрязненных почв центральной части Петрозаводска // Почвоведение. 2017. № 6. С. 718–730. DOI: 10.7868/80032180X17060107.
- Сады и парки в истории Петрозаводска / А. С. Лантратова, Е. Е. Ициксон, Е. Ф. Марковская, Н. В. Куспак. Петрозаводск: ПетроПресс, 2003. 160 с.
- Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов» . Утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 6 ноября 2001 г. URL: http://base.garant.ru/4178234/#block_161 (дата обращения: 13.01.2018).
- Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.1.7.1287-03 (с изменениями от 25 апреля 2007 г.) . Утв. постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 17.04.2003 г. № 53. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_42140/ (дата обращения: 20.05.2018).
- Светов С. А., Степанова А. В., Чаженгина С. Ю., Светова Е. Н., Рыбникова З. П., Михайлова А. И., Паррамонов А. С., Утицына В. Л., Эхова М. В., Колодей В. С. Прецизионный (ICP-MS, LA-ICP-MS) анализ состава горных пород и минералов: методика и оценка точности результатов на примере раннедокембрийских мафитовых комплексов // Труды Карельского научного центра РАН. 2015. № 7. Сер. Геология докембра. С. 54–73. DOI: 10.17076/geo140.
- Специализированные массивы для климатических исследований / ВНИИГМИ-МЦД. Обнинск. URL: <http://aisori.meteo.ru/ClimateR> (дата обращения: 03.02.2018).
- Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А. В. Кокин, А. Е. Мирошников, В. Г. Прохоров. М.: Недра, 1990. 480 с.
- Строганова М. Н., Мягкова А. Д., Прокофьева Т. В. Городские почвы: генезис, классификация, функции // Почва. Город. Экология. М., 1997. С. 15–85.
- Федорец Н. Г., Бахмет О. Н., Солодовников А. Н., Морозов А. К. Почвы Карелии: геохимический атлас . М.: Наука, 2008. 47 с.
- Федорец Н. Г., Медведева М. В. Эколо-микробиологическая оценка состояния почв города Петрозаводска . Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. 96 с.
- Щеглов А. И., Цветнова О. Б. Грибы – биоиндикаторы техногенного загрязнения // Природа. 2002. № 11. С. 39–46.
- Byrne A. R., Ravnik V. Trace element concentrations in higher fungi // The Science of the Total Environment. 1976. Vol. 6. P. 65–78.
- Kalač P., Svoboda L. A review of trace element concentrations in edible mushrooms // Food Chemistry. 2000. Vol. 69. No 3. P. 273–281.
- Kulshreshtha S., Mathur N., Bhatnagar P. Mushroom as a product and their role in mycoremediation // AMB Express. 2014. Vol. 4. P. 29–36. DOI: 10.1186/s13568-014-0029-8.
- Radulescu C., Stihă C., Busuioc G., Gheboianu A. I., Popescu I. V. Studies Concerning Heavy Metals Bioaccumulation of Wild Edible Mushrooms from Industrial Area by Using Spectrometric Techniques // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2010. Vol. 84. P. 641–646. DOI: 10.1007/s00128-010-9976-1.
- Schlecht M. T., Säumel I. Wild growing mushrooms for the Edible City? Cadmium and lead content in edible mushrooms harvested within the urban agglomeration of Berlin, Germany // Environmental Pollution. 2015. Vol. 204. P. 298–305. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.05.018.
- Stamets P. Mycelium Running: How Mushrooms Can Help Save the World. Berkeley: Ten Speed Press, 2005. 344 p.
- Zhu F., Qu L., Fan W., Qiao M., Hao H., Wang X. Assessment of heavy metals in some wild edible mushrooms collected from Yunnan Province, China // Environ. Monit. Assess. 2011. Vol. 179. No 1–4. P. 191–199. DOI: 10.1007/s10661-010-1728-5.

Благодарности

Автор признателен чл.-корр. РАН, проф. А. Ф. Титову за помощь в написании настоящей статьи и ценные советы.

CHEMICAL ELEMENTS IN THE SOILS AND MACROMYCETES OF THE URBAN AREA OF PETROZAVODSK

RYBAKOV
Dmitry Sergeevich

Federal Research Centre Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences, rybakovd@krc.karelia.ru

Key words:
chemical elements
toxic elements
residual (accumulated)
industrial pollution
Verpa bohemica
Leccinum scabrum
maximum permissible concentrations (MPCs)
tentatively permissible concentrations (TPCs)
soil substrate
accumulation index

Summary: The contents and behavior of 50 chemical elements in the soils from the zone of residual (accumulated) industrial pollution in the central part of Petrozavodsk, as well as in the fungal fruits of *Verpa bohemica* (Krombh). Schrot. and *Leccinum scabrum* (Bull.: Fr.) S. F. Gray from the same territory were studied. The hazard of contaminated soil was estimated by the excess of the maximum permissible concentrations (MPCs) and tentatively permissible concentrations (TPCs) of chemical elements, as well as by total pollution index (taking into account the toxicity of the elements), and macromycetes as food products – by the contents of Pb, Cd, Zn and Cu relative to established standards. For the caps and stems of *L. scabrum* the rows of chemical elements content relative to background conditionally defined in a control area significantly remote from any industrial centers, large roads and railway lines (Pryazhinsky district of the Republic of Karelia) were built up. It was shown that the content of toxicants behind some exception is higher in spring mushrooms than in autumn ones. In *V. bohemica* the strong accumulation of P was established relative to the soil substrate and that of P and Rb – in *L. scabrum*. The average degree of accumulation was characteristic for Zn, Rb, Tl, Cu, Cd, Ag, Sc, Ni, Cs (*V. bohemica*), Cd, Ag, Tl, Zn, Cs, Sc, Ni, Cu (*L. scabrum*).

Reviewer: K. V. Sazanova

Reviewer: A. A. Okolelova

Received on: 28 May 2018

Published on: 24 December 2018

References

- Ageev D. V. Bul'onkova T. M. Mushrooms of Novosibirsk region. URL: <http://mycology.su> (data obrascheniya: 21.10.2018).
- Anischenko L. N. Ladnova G. G. Frolova N. V. Peculiarities of heavy metals accumulation by the fungal fruits of macromycetes in the conditions of combined radiation and chemical contamination, V mire nauchnyh otkrytiy. 2016. No. 8 (80). P. 81–96.
- Byrne A. R., Ravnik V. Trace element concentrations in higher fungi, The Science of the Total Environment. 1976. Vol. 6. P. 65–78.
- Fedorec N. G. Bahmet O. N. Solodovnikov A. N. Morozov A. K. Soils of Karelia: geochemical atlas. M.: Nauka, 2008. 47 p.
- Fedorec N. G. Medvedeva M. V. Ecological and microbiological assessment of the soils in the city of Petrozavodsk. Petrozavodsk: KarNC RAN, 2005. 96 p.
- Gardens and parks in the history of Petrozavodsk, A. P. Lantratova, E. E. Icikson, E. F. Markovskaya, N. V. Kuspak. Petrozavodsk: PetroPress, 2003. 160 p.
- Gorbunov A. V. Lyapunov S. M. Okina O. I. On the accumulation of heavy and toxic metals by basidiomycetes, Mikrobiologiya i fitopatologiya. 2013. T. 47. Vyp. 1. P. 12–18.
- Guidelines for the determination of heavy metals in farmland soils and crop production. Utv. Zamestitelem Ministra sel'skogo hozyaystva RF ot 10.03.1992. URL: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=EXP;n=417816;dst=100001> (data obrascheniya: 13.06.2016).
- Gukalov V. N. Assessment of the state of heavy metals in the chernozems of the southern European group of the steppe soil-bioclimatic region in the agrolandscape system. M., 2015. 357 p.
- Handbook of Geochemistry, G.V. Voytkevich, A. V. Kokin, A. E. Miroshnikov, V. G. Prohorov. M.: Nedra, 1990. 480 p.
- Hygienic assessment of the quality of soil in populated areas. Methodical guidelines. MG 2.1.7.730-99. Utv. Glavnym gosudarstvennym sanitarnym vrachom RF ot 07.02.1999 g. URL: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=EXP&n=286662#04078424023304481> (data obrascheniya: 20.05.2018).
- Hygienic standards of HS 2.1.7.2041-06 Maximum permissible concentrations (MPCs) of chemical

- substances in soil. Utv. postanovleniem Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha RF ot 19.02.2006 g. No. 1. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_58393/ (data obrascheniya: 19.05.2018).
- Hygienic standards of HS 2.1.7.2511-09 Tentatively permissible concentrations (TPCs) of chemical substances in soil. Utv. postanovleniem Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha RF ot 18 maya 2009 g. No. 32. M., 2009. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_88788/ (data obrascheniya: 27.07.2016).
- Isaeva L. G. Content of elements in tinder and edible fungi under conditions of aerotechnogenic pollution, Gribnye soobschestva lesnyh ekosistem, Pod red. V. G. Storozhenko, A. V. Ruokolaynen. T. 4. M.; Petrozavodsk: KarNC RAN, 2014. P. 26–37.
- Kalač P., Svoboda L. A review of trace element concentrations in edible mushrooms, Food Chemistry. 2000. Vol. 69. No 3. P. 273–281.
- Kulshreshtha S., Mathur N., Bhatnagar P. Mushroom as a product and their role in mycoremediation, AMB Express. 2014. Vol. 4. P. 29–36. DOI: 10.1186/s13568-014-0029-8.
- National Standard of the Russian Federation GOST R 53123-2008 (ISO 10381-5: 2005) «Soil quality. Sample selection. Part 5. Guidelines for studying urban and industrial sites with regard to soil contamination». URL: <http://www.norm-load.ru/SNIP/Data1/56/56741/index.htm#i294740> (data obrascheniya: 20.06.2015).
- Pendias A. Pendias H. Trace elements in soils and plants. M.: Mir, 1989. 439 p.
- Radulescu C., Stihă C., Busuioc G., Gheboianu A. I., Popescu I. V. Studies Concerning Heavy Metals Bioaccumulation of Wild Edible Mushrooms from Industrial Area by Using Spectrometric Techniques, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2010. Vol. 84. P. 641–646. DOI: 10.1007/s00128-010-9976-1.
- Rules of land use and development of the city of Petrozavodsk in the borders of the Petrozavodsk urban district. Utv. Resheniem sessii Petrozavodskogo gorodskogo soveta ot 11.03.2010 No. 26/38–771. URL: <http://docs.cntd.ru/document/919330320> (data obrascheniya: 18.05.2018).
- Rybakov D. S. Kevlich V. I. Microelements in anthropogenically contaminated soils in the central part of Petrozavodsk, Pochvovedenie. 2017. No. 6. P. 718–730. DOI: 10.7868/80032180X17060107.
- Rybakov D. S. Veselkova S. A. Association of chemical elements in contaminated soils of the former industrial site, Ekologicheskaya geologiya: teoriya, praktika i regional'nye problemy: Materialy chetvertoy Mezhdunar. nauchno-prakt. konf. Petrozavodsk, 30 sent. – 2 okt. 2015 g. Voronezh: Nauchnaya kniga, 2015. P. 191–194.
- Rybakov D. S. Geoecology of Karelia: a geochemical approach to the problems of risk assessment. Petrozavodsk: KarNC RAN, 2017. 311 p.
- Sanitary and epidemiological requirements to soil quality. Sanitary and epidemiological rules and standards. SanPiN 2.1.7.1287-03 (as amended on April 25, 2007). Utv. postanovleniem Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha RF ot 17.04.2003 g. No. 53. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_42140/ (data obrascheniya: 20.05.2018).
- Sanitary and epidemiological rules and standards SanPiN 2.3.2.1078-01 «Hygienic requirements for food safety and nutritional value». Utv. Glavnym gosudarstvennym sanitarnym vrachom RF 6 noyabrya 2001 g. URL: http://base.garant.ru/4178234/#block_161 (data obrascheniya: 13.01.2018).
- Scheglov A. I. Cvetnova O. B. Mushrooms—bioindicators of technogenic pollution, Priroda. 2002. No. 11. P. 39–46.
- Schlecht M. T., Säumel I. Wild growing mushrooms for the Edible City? Cadmium and lead content in edible mushrooms harvested within the urban agglomeration of Berlin, Germany, Environmental Pollution. 2015. Vol. 204. P. 298–305. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.05.018.
- Specialized arrays for climate research, VNIIGMI-MCD. Obninsk. URL: <http://aisori.meteo.ru/ClimateR> (data obrascheniya: 03.02.2018).
- Stamets P. Mycelium Running: How Mushrooms Can Help Save the World. Berkeley: Ten Speed Press, 2005. 344 p.
- Stroganova M. N. Myagkova A. D. Prokof'eva T. V. Urban Soils: Genesis, Classification, Functions, Pochva. Gorod. Ekologiya. M., 1997. P. 15–85.
- Svetov S. A. Stepanova A. V. Chazhengina S. Yu. Svetova E. N. Rybnikova Z. P. Mihaylova A. I. Paramonov A. S. Uticyna V. L. Ehova M. V. Kolodey V. S. Precise (ICP-MS, LA-ICP-MS) analysis of the composition of rocks and minerals: method and evaluation of accuracy of the results by example of Early Precambrian mafic complexes, Trudy Karel'skogo nauchnogo centra RAN. 2015. No. 7. Ser. Geologiya dokembriya. C. 54–73. DOI: 10.17076/geo140.
- The maximum permissible concentrations of heavy metals and arsenic in food raw materials and foodstuff. Utv. Glavnym gosudarstvennym sanitarnym vrachom SSSR 31.03.1986 g. No. 4089-86. URL: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc&base=ESU&n=14079#0> (data obrascheniya: 19.05.2018).
- Vodyanickiy Yu. N. Heavy metals and metalloids in soils. M.: Pochv. in-t im. V. V. Dokuchaeva, 2008. 164 p.
- Zhu F., Qu L., Fan W., Qiao M., Hao H., Wang X. Assessment of heavy metals in some wild edible mushrooms collected from Yunnan Province, China, Environ. Monit. Assess. 2011. Vol. 179. No 1–4. P. 191–199. DOI: 10.1007/s10661-010-1728-5.