

АККУМУЛЯЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В УСЫХАЮЩИХ ПИХТОВО-ЕЛОВЫХ ЛЕСАХ (СРЕДНИЙ СИХОТЭ-АЛИНЬ, ПРИМОРСКИЙ КРАЙ)*

В статье приводятся результаты мониторинга почвенного покрова. Исследованиями установлено, что в крупных очагах усыхания (бассейн р. Большая Пея) в условиях нормального увлажнения в почве содержится наибольшее количество тяжелых металлов (ТМ). В условиях избыточного увлажнения в бассейне р. Единка, где усыхание остановилось на куртинно-очаговом этапе, в грубогумусовых ржавоземах отмечено более низкое накопление ТМ. Ель аянская является эффективным аккумулятором Mn, Zn, Cu и Pb.

Исследования проводились на горном базальтовом плато в усыхающих лесах, образуемых елью аянской (*Picea jezoensis* (Sieb. et Zucc.) Carr.) (= *P. ajanensis*) и пихтой белокорой (*Abies nephrolepis* (Trautv.) Maxim.) на севере Приморского края в бассейнах р. Большая Пея, Малая Светлая, Дунья (46°47' с.ш., 137°54' в.д., высота над уровнем моря – 660–880 м) и Единка (47°09' с.ш.; 137°59' в.д., 850–860 м н. у. м.). По материалам спутниковых обследований [1] к 1991 году в бассейне р. Большая Пея площадь усохших лесов составляла около 220 км². В бассейне р. Единка деградация лесов, начавшаяся в 1980 году, остановилась на этапе куртинно-очагового усыхания, отдельные очаги которого выявляются и в настоящее время.

Почвы – кислые грубогумусовые буроземы на элювии андезитобазальтов и базальтов, нередко оподзоленные или оглеенные [2]. Согласно последней классификации почв России [3] их можно отнести к ржавоземам. В сильно гумусированной верхней корнеобитаемой части профиля реакция среды кислая или крайне кислая. С глубиной величина рН заметно повышается, а содержание гумуса резко падает. Поглощающий комплекс насыщен алюминием и водородом; состав гумуса фульватный.

Для выявления причин усыхания пихтОВО-еловых лесов наряду с мониторингом почвенного покрова было проведено исследование микроэлементного состава ели аянской (хвои, коры, корней).

Методика работы и объекты исследования. Возраст ели в бассейне р. Единка варьирует в пределах 120–300, а пихты 100–150 лет. В бассейне р. Большая Пея, соответственно, 60–180 и 50–120 лет. На дренированных местообитаниях произрастают леса, относящиеся к зеленомошной группе типов леса; при ухудшении дренированности почв они замещаются моховыми группировками; по более теплым и дренированным местам редко встречаются папоротниковые пихтОВО-еловые леса [1, 4].

Климат муссонный, среднегодовая температура на ближайшей станции Сосуново, расположенной на побережье на высоте 55 м н. у. м., – 1,8°C. Среднегодовое количество осадков 585 мм, более 80% их выпадает за теплый период. В конце июня – начале июля на пробных площадях было отмечено наличие сезонной мерзлоты на глубине 20–40 см.

В наиболее распространенных типах леса были заложены 9 постоянных пробных площадей в древостоях пихтОВО-еловых лесов, находящихся на разных стадиях усыхания; там же брались почвенные образцы. Смешанный образец хвои, а также кора и тонкие корни отбирались с визуально здорового и наиболее близко расположенного к почвенному разрезу дерева, возраст которого был в пределах 100–120 лет.

Отбор и определение химического состава растений и почв проводили согласно [5]. Разложение почвы велось плавиковой и соляной кислотами. Валовое определение микроэлементов выполнялось с применением атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Hitachi 180-50 AAS.

Запасы ТМ рассчитывались по следующей формуле: $Z = M \cdot OP \cdot A \cdot K$, где Z – запас элемента, г·м²; ОП – объемная плотность почвы, г·см⁻³; А – содержание элемента, % от массы почвы; М – мощность горизонта, см; учитывалась по мере возможности и каменистость: $K = (100 - \text{масса } >1 \text{ мм}, \%)$.

Результаты и их обсуждение. Содержание тяжелых металлов в почве. Содержание ТМ в почве обусловлено главным образом составом почвообразующих пород, которым присущи высокие значения Cu, Zn, Ni, Co, Mn (табл. 1).

Роль антропогенного фактора в накоплении тяжелых металлов сведена к минимуму. Об этом свидетельствовало трехлетнее (1989–1991 гг.) изучение состава твердых осадков [8], позволившее сделать заключение, что перенос поллютантов в районы произрастания пихтОВО-еловых лесов если и происходит, то нерегулярно и не приводит к существенному изменению параметров среды.

* Исследования поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (грант 06-И-ОБНО98).

Среднее содержание микроэлементов в почве и эффузивах
Восточного Сихотэ-Алиня, мг кг⁻¹(на сухое вещество)

Горизонт	Zn		Cu		Ni		Co		Pb		Mn	
	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ	X	σ
<i>Бассейн р. Единки, n=6</i>												
О	46,4	11,4	6,5	1,8	8,1	2,5	4,2	2,2	12,8	2,5	1098	580
(АО)AY	61,5	36,6	13,2	5,7	47,7	23,0	24,8	8,7	24,6	13,5	206	64
BFMg	96,4	48,9	30,3	19,6	111	41	86,4	46,7	36,7	19,7	858	514
<i>Бассейн р. Большая Пея, n=10</i>												
О	47,6	15,4	6,4	1,4	9,1	3,6	5,6	2,6	12,8	2,8	679	371
AY	113	46	21,5	5,5	83,4	29,1	44,7	15,2	29,1	9,2	609	324
BFM	252	161	39,0	7,8	163	24	87,3	9,4	48,1	22,0	877	258
<i>Эффузивы Восточного Сихотэ-Алиня (данные Попова В.К. [6])</i>												
Базальт	95		94		95		24		14		1163	
Андези-базальт	94		65		62		22		17		930	
<i>Кларк литосферы (данные Виноградова А.П. [7])</i>												
Кларк литосферы*	83		47		58		18		16		1000	

Распределение тяжелых металлов по профилю (в пересчете на прокаленную навеску) приведено на рисунке. Подстилка в усыхающих пихтово-еловых лесах обогащена Zn, Cu и Pb и обеднена Co и Ni. В ходе почвообразовательного процесса происходит перераспределение тяжелых металлов: накопление в иллювиальных горизонтах цинка, свинца, кобальта и никеля, выщелачивание меди и марганца (см. табл. 1, 2). Среднее содержание Cu в почве ниже, чем в почвообразующей породе [6]. Обеднение верхних горизонтов почвы Cu более характерно для темнохвойных лесов бассейна р. Единка; это, по-видимому, связано с более интенсивным элювированием тонкодисперсных частиц, содержащих Cu [9].

При низких значениях pH наблюдается снижение содержания Mn, особенно в верхних горизонтах, по сравнению с почвообразующей породой (см. табл. 1), что согласуется с ранее опубликованными данными [10]. Наиболее интенсивно вынос Mn происходит в грубогумусовых ржавоземах бассейна р. Единка.

Средние наибольшие концентрации ТМ, значительно превышающие таковые величины в почвообразующих породах, отмечены в железисто-метаморфическом горизонте BFM почв бассейна р. Большая Пея (см. табл. 1).

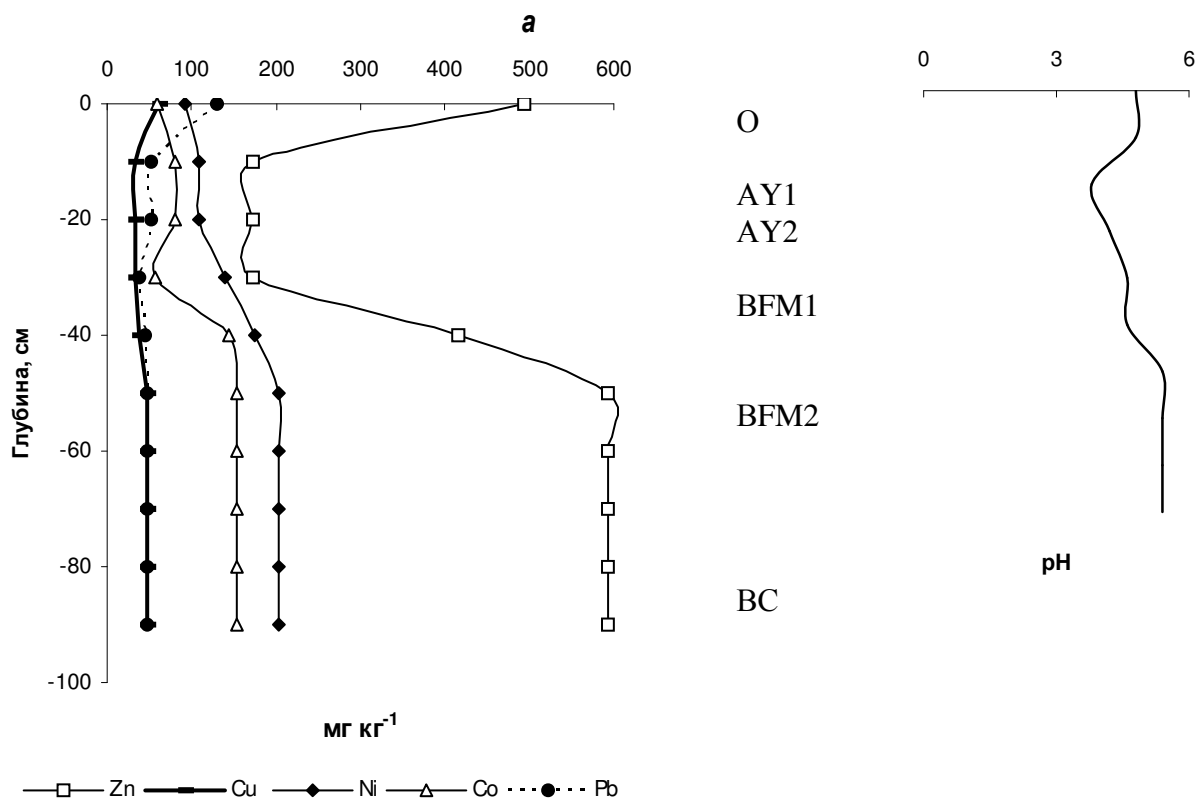
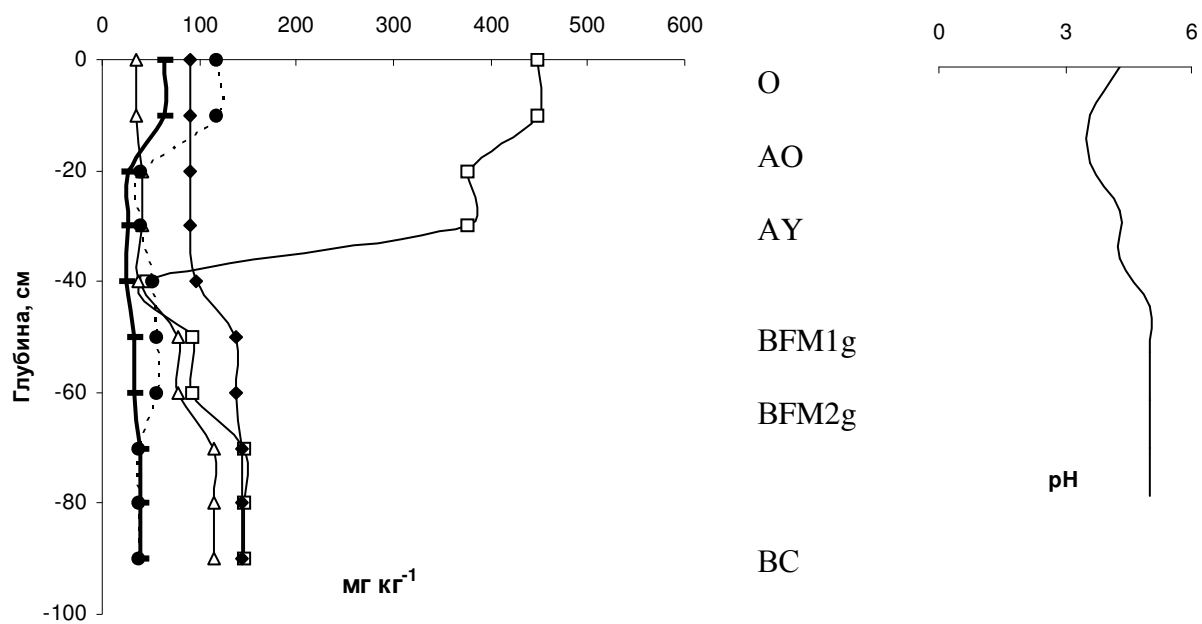
Сравнение распределения общих запасов ТМ по профилю (см. табл. 2) показало, что в подстилке сосредоточено менее 1% ТМ.

Таблица 2

Средние запасы тяжелых металлов, г м⁻²

Объект	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Co
<i>Бассейн р. Единка</i>						
Подстилка	$\frac{5}{1}$	$\frac{0,4}{0,3}$	$\frac{0,4}{0,06}$	$\frac{0,3}{0,1}$	$\frac{0,7}{0,3}$	$\frac{0,2}{0,05}$
30-см почвенный слой	$\frac{81}{17}$	$\frac{48}{70}$	$\frac{16}{23}$	$\frac{5}{23}$	$\frac{7}{29}$	$\frac{9}{21}$
100-см почвенный слой	$\frac{480}{100}$	$\frac{69}{100}$	$\frac{70}{100}$	$\frac{22}{100}$	$\frac{24}{100}$	$\frac{43}{100}$
<i>Бассейн р. Большая Пея</i>						
Подстилка	$\frac{4}{0,8}$	$\frac{0,25}{0,1}$	$\frac{0,05}{0,05}$	$\frac{0,04}{0,1}$	$\frac{0,07}{0,3}$	$\frac{0,03}{0,04}$
30-см почвенный слой	$\frac{311}{62}$	$\frac{149}{61}$	$\frac{30}{30}$	$\frac{11}{31}$	$\frac{11}{44}$	$\frac{9}{11}$
100-см почвенный слой	$\frac{503}{100}$	$\frac{244}{100}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{36}{100}$	$\frac{25}{100}$	$\frac{80}{100}$

Примечание: Под чертой – % от общего запаса элемента.



б

Распределение ТМ по профилю почвообразующих пород бассейнов р. Единка (а) и Большая Пея (б), mg kg^{-1} на прокаленное вещество

В почве бассейна р. Единка такие элементы, как медь, кобальт, никель, свинец и марганец сосредоточены большей частью вне зоны распределения основной массы корней ели и пихты.

В бассейне р. Единка почвы отличаются меньшим содержанием тяжелых металлов, хотя принято считать [11], что почвы более гумусированные и гидроморфные обычно значительно богаче микроэлементами.

Микроэлементный состав почв пихтово-еловых лесов можно представить следующим образом:

Подстилка	Единка	Mn>Zn>Pb>Ni>Cu>Co;
	Большая Пея	Mn>Zn>Pb>Ni>Cu>Co;
100 см почвенная толща	Единка	Mn> Ni>Zn>Co>Pb>Cu;
	Большая Пея	Mn>Zn>Ni>Co>Cu>Pb.

Содержание в хвое ели аянской тяжелых металлов. Данные о микроэлементах в хвое, корнях и коре ели аянской единичны [12–15].

Хвойные породы характеризуются высокой аккумуляцией марганца [15, 16], в хвое ели аянской из усыхающих древостоев содержание Mn повышено (табл. 3). Для больных деревьев ели европейской (*Picea abies*) также было отмечено высокое накопление Mn [17 и др.]. Объясняется это тем, что вследствие увеличения кислотности почвы избыток Mn вызывает у ели дефицит Mg, сопровождающийся хлорозом молодой хвои [18].

Таблица 3

Среднее содержание микроэлементов в хвое, коре и тонких корнях ели аянской, мг кг⁻¹

Элемент	Хвоя		Кора		Корни	
	среднее содержание	пределы колебаний	среднее содержание	пределы колебаний	среднее содержание	пределы колебаний
<i>Бассейн р. Единка</i>						
Mn	1447	1060–2010	1390	1334–1451	607	286–925
Zn	23	19–25	74	69–78	48	30–64
Pb	2,7	1,4–3,4	3,8	3,6–3,9	3,0	2,6–3,4
Cu	2,2	1,7–2,5	3,8	3,6–4,0	4,6	3,5–5,5
Ni	1,5	1,1–2,1	2,3	2,2–2,4	2,5	1,0–5,8
Co	0,4	0,4–0,5	1,2	1,1–1,2	0,7	0,5–0,8
<i>Бассейн р. Большая Пея</i>						
Mn	1337	950–1620	1470	1250–1702	659	537–749
Zn	23	18–29	79	53–103	53	36–61
Pb	2,6	1,4–4,4	3,9	3,6–4,4	3,4	1,8–4,3
Cu	2,9	2,7–3,2	4,6	3,2–6,3	5,3	3,2–6,6
Ni	2,5	2,0–3,0	3,8	2,6–5,9	5,0	2,1–9,4
Co	0,7	0,7–0,8	1,4	1,1–1,7	1,0	0,9–1,2

Содержание меди близко к данным, полученным для Южного Сихотэ-Алиня [15]. Более высокая аккумуляция Cu (примерно вдвое выше) отмечалась А.А. Бабуриным [12]. Несмотря на очень высокое содержание цинка в почве, среднее его содержание в хвое достигает 23 мг кг⁻¹, что очень близко к данным, приводимым для *Picea abies* [19]. Ель аянская накапливает в хвое в 4–7 раз больше кобальта, чем приводят для ели европейской [19], что обусловлено обогащенностью мелкозема этим элементом и кислой реакцией среды.

Отсутствие в литературе данных по наличию в хвое ели аянской других тяжелых металлов не позволяет нам сделать какие-либо выводы об избытке или дефиците их в обследованных нами экосистемах.

Хвоя ели аянской в усыхающих лесах является эффективным аккумулятором Mn, Zn, Pb и Cu, средним – Ni и Co.

Содержание химических элементов в коре ели аянской. По сравнению с хвоей и корнями (табл. 3), кора накапливает больше Zn, Co и Pb. В коре елей заметную аккумуляцию цинка (особенно в сухостойных деревьях) отмечал П.В. Ивашов [20].

Сопоставление полученных результатов с литературными данными [12] позволяет сделать вывод, что деградирующие ельники в отличие от ненарушенных содержат в коре больше Mn, Ni, Zn и Cu. Если принять во внимание накопленный в Европе материал по содержанию Pb в *Picea abies*, то величина свинца в коре ели аянской (<8 мг кг⁻¹) подтверждает отсутствие антропогенного загрязнения в районах наших работ [21].

Содержание химических элементов в корнях ели аянской. Анализ тонких (диаметром около 1 мм) корней показал, что корни из дефицитных элементов питания интенсивно накапливают Cu (см. табл. 3), а также Ni.

Выводы

Таким образом, подстилки пихтово-еловых лесов являются биоаккумуляторами Mn, Zn и Pb и мало отличаются как по запасам, так и по валовому содержанию тяжелых металлов (см. табл. 1, 2). В почвенной толще происходит перераспределение тяжелых металлов. По сравнению с кларками литосферы и почвообразующими породами, в почвах повышено содержание Zn, Co, Ni и Pb, а Cu и Mn – снижено (особенно в бассейне р. Единка, где в большей степени отмечается проявление элюво-иллювиальных процессов). Массовое усыхание пихтово-еловых лесов наблюдалось на площадях с высоким средним содержанием ТМ (особенно в 30-см почвенном слое). Содержание ТМ по профилю и по пробным площадям значительно варьирует ($V=20-60\%$).

Определение тяжелых металлов в конкретных системах почва – растение позволило установить, что в бассейне р. Единка в условиях слабой дренированности, где усыхание остановилось на куртинно-очаговом этапе, в почве и в отдельных частях ели аянской отмечено более низкое накопление почти всех тяжелых металлов. В крупных очагах усыхания пихтово-еловых лесов в условиях нормального увлажнения (бассейн р. Большая Пея) в почве и ели аянской содержится наибольшее количество тяжелых металлов. Ель является эффективным аккумулятором Mn, Zn, Cu и Pb.

Литература

1. Detection of forest decline in Northeast of Primorsky Russia / N. Kamibayashi, Yu. Manko, A. Kondho, G. Gladkova // Photogrammetry and Remote Sensing. – 1994. – № 5. – P. 213–216.
2. Манько, Ю.И. Усыхание ели в свете глобального ухудшения темнохвойных лесов / Ю.И. Манько, Г.А. Гладкова. – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 228 с.
3. Классификация и диагностика почв России: справ. пособие / Л.Л. Шишов [и др.] / отв. ред. Г.В. Добровольский. – Смоленск: Ойкумена, 2004. – 341 с.
4. Манько, Ю.И. Мониторинг усыхания пихтово-еловых лесов в Центральном Сихотэ-Алине / Ю.И. Манько, Г.А. Гладкова, Г.Н. Бутовец, Н. Камибаяси // Лесоведение. – 1998. – № 1. – С. 3–16.
5. Практикуму по агрохимии / под ред. В.Г. Минеева. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 304 с.
6. Попов, В.К. Петрология палеоген-неогеновых вулканических комплексов восточного Сихотэ-Алиня / В.К. Попов. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1986. – 156 с.
7. Виноградов, А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры / А.П. Виноградов // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–571.
8. Гладкова, Г.А. Исследование химического состава снеговых вод в связи с региональной деградацией пихтово-еловых лесов в Приморском крае / Г.А. Гладкова, Г.Н. Бутовец, Ю.И. Манько, С.М. Захаров // География и природные ресурсы. – 1993. – № 2. – С. 58–62.
9. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 208 с.
10. Haynes, R.J. Effects of soil acidification and subsequent leaching on levels of extractable nutrients in a soil / R.J. Haynes, R.S. Swift // Plant and Soil. – 1986. – 95. – P. 327–336.
11. Ковда, В.А. Биогеохимия почвенного покрова / В.А. Ковда. – М.: Наука, 1985. – 263 с.
12. Бабурин, А.А. Элементарный химический состав растений Дальнего Востока / А.А. Бабурин // Экосистемы юга Дальнего Востока. – Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1981. – С. 36–42.
13. Ивашов, П.В. Биогеохимическая индикация загрязнения среды тяжелыми металлами / П.В. Ивашов // Биогеохимические ореолы рассеяния химических элементов в экосистемах Дальнего Востока. – Владивосток: Изд-во ДВО АН СССР, 1991. – С. 157–164.
14. Ефимов, Н.Н. Геохимическая нагрузка на животный организм в условиях техногенного загрязнения тяжелыми металлами / Н.Н. Ефимов // Биогеохимические ореолы рассеяния химических элементов в экосистемах Дальнего Востока. – Владивосток: Изд-во ДВО АН СССР, 1991. – С. 36–50.
15. Аржанова, В.С. Геохимия, функционирование и динамика горных геосистем Сихотэ-Алиня (юг Дальнего Востока России) / В.С. Аржанова, П.В. Елпатьевский. – Владивосток: Дальнаука, 2005. – 253 с.
16. Ивлев, А.М. О роли растений в круговороте марганца в условиях юга Дальнего Востока / А.М. Ивлев, А.А. Бабурин // Уч. зап. ДВГУ. – Т. 57. – Владивосток, 1972. – С. 56–65.

17. Zotrin, R. Perspektiven zum Waldsterben - von der Rosalia gesehen / R. Zotrin, A. Krapfenbauer // Forst und Holz. – 1990. – 45. – № 4. – S. 95–98.
18. Hecht-Buchholz, C. Effect of excess aluminum and manganese on Norway spruce seedlings as related to magnesium nutrition / C. Hecht-Buchholz, C.A. Jorns, P. Keil // J. Plant Nutr. – 1987. – 10. – № 9–10. – P. 1103–1110.
19. Wyttenbach, A. The concentration of Fe, Zn, and Co in successive needle age classes of Norway spruce [Picea abies (L.) Karst.] / A. Wyttenbach, L. Tobler // Trees. – 2000. – № 14. – P. 198–205.
20. Ивашов, П.В. Биогеохимическая индикация оловянной минерализации / П.В. Ивашов. – М.: Наука, 1987. – 247 с.
21. Herman, F. Pollution-related stress factors for forest ecosystems / F. Herman, C. Lütz, S. Smidt // ESPR – Environ. Sci. Pollut. Res. – 1998. – Special Issue. – № 1. – P. 2–15.



УДК 634.0.813

Л.Н. Журавлева, А.Н. Девятловская, Л.П. Рубчевская

ДРЕВЕСНАЯ ЗЕЛЕНЬ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ИСТОЧНИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Предложен новый подход к процессу экстрагирования древесной зелени сосны обыкновенной с использованием сжиженного пропана. Проведен анализ влияния степени измельчения сырья на выход липидов древесной зелени при экстракции сжиженным пропаном. Показано, что применение сжиженного пропана в качестве экстрагента, в отличие от бензина, позволяет сохранить термолабильные компоненты.

На долю стволовой части приходится около 70% общей массы дерева, коры – от 9 до 24, сучьев – 8, пней и корней – 13%. На лесосеках при сплошных рубках остается не менее 20% всей органической массы, при рубках ухода от 80 до 100%. Кроме того, на деревообрабатывающих предприятиях древесные отходы составляют от 30 до 50%. Из этого количества отходов около 100 млн м³ являются экономически доступными, но до сих пор используются крайне мало. Переработка древесной зелени, оставляемой только на лесосеках, позволит получить ежегодно до 10 млн т пищевого протеина, 180 т каротина, 26,5 тыс. т витамина С, более 3,6 млн т натурального клеточного сока и многих других продуктов, необходимых для народного хозяйства.

Под термином “древесная зелень” понимаются хвоя, листья и неодревеневшие побеги. Практически, учитывая технические и экономические возможности заготовки сырья, древесная зелень представляет собой смесь хвои (листьев), коры, ветвей и побегов древесины.

Изучению химического состава древесной зелени хвойных посвящено большое число работ. Одни классы соединений изучены широко, другие, напротив, меньше, а наличие некоторых компонентов только предполагается.

Липиды древесной зелени хвойных являются самым обширным классом соединений. В работах отечественных и зарубежных ученых показано, что содержание липидов в древесной зелени хвойных зависит от многих факторов, среди которых основными являются возраст хвои и побегов, почвенно-климатические условия произрастания, календарные сроки отбора образцов древесной зелени и др.

Ацилглицеролы, фосфо- и гликолипиды долгое время являлись одними из наименее изученных липидных компонентов. Это было связано с тем, что при переработке древесной зелени эти группы соединений гидролизуются с образованием жирных кислот, которые входят в состав полученных продуктов – хлорофилло-каротиновой пасты, хлорофиллина натрия и др.

Современные способы переработки липидов хвойных основаны на их выделении из хвойного сырья в виде суммы экстрактивных веществ органическим растворителем. В качестве последнего чаще всего используется бензин. Полученная масса экстрактивных после удаления из них эфирных хвойных масел и