

Оценка загрязнения почв рекреационных территорий промышленного города соединениями тяжёлых металлов и мышьяка

© 2018. Т. А. Трифонова, д. б. н., профессор,
А. А. Подолец, эколог, инженер,
О. Г. Селиванов, инженер-исследователь,
А. А. Марцев, к. б. н., эколог,
А. А. Подолец, студентка,
Владимирский государственный университет
им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых,
600000, Россия, г. Владимир, ул. Горького, 87,
e-mail: aleksei_podolec@mail.ru

В статье представлены результаты определения валового содержания тяжёлых металлов (ТМ) и мышьяка в городских почвах рекреационных территорий г. Кольчугино Владимирской области. Наиболее загрязнены рекреационные территории города, которые находятся рядом с промышленной зоной и в центральном районе. Содержащиеся в почвах города Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co и Cr, согласно проведённому пространственному корреляционному анализу находятся примерно в равных соотношениях на всех реперных участках, что может свидетельствовать о совместном поступлении этих поллютантов. С целью получения научно-обоснованных результатов антропогенного накопления ТМ и мышьяка в почве, был проведён анализ отношения содержания поллютантов в верхнем слое к его содержанию в нижнем по коэффициенту радиальной дифференциации (R). Установлено, что поллютанты концентрируются главным образом в верхних слоях почвы, а их накопление имеет антропогенный характер. Для выявления приоритетных загрязнителей использовался показатель накопления (Пн), который убывает в ряду: Cu > Zn > Pb > Ni > As > Co = Cr > V > Sr. По рассчитанному уровню загрязнения почвенного покрова отдельными поллютантами (К_о), были установлены превышения ПДК в следующем ряду: Zn > Cu > As > Pb > Ni. Наибольшие значения коэффициента опасности (К_о) отмечены в районе завода «Кольчугцветмет». Проведённый корреляционный анализ между концентрациями поллютантов выявил статистически достоверные положительные зависимости (p < 0,05) между Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co и Cr. Исходя из этого, можно предположить, что эти элементы поступают в почву города из одного источника.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, серая лесная почва, рекреационные территории, коэффициент радиальной дифференциации, показатель накопления, коэффициент опасности.

Assessment of soil contamination in the recreational areas of the city by the industrial compounds of heavy metals and arsenic

© 2018. T. A. Trifonova, A. A. Podolets, O. G. Selivanov,
A. A. Martsev, A. A. Podolets,
Vladimir State University named after
Alexander Grigorievich and Nikolai Grigorievich Stoletovs,
87, Gorky St., Vladimir, Russia, 600000,
e-mail: aleksei_podolec@mail.ru

The article presents the results of determination of total content of heavy metals (HM) and arsenic in urban soils of recreational areas in the city of Kolchugino of Vladimir Region. The most polluted recreational areas of the city that are close to the industrial area and in the Central area. According to a spatial correlation analysis, the elements Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co and Cr contained in the soils of the city are in approximately equal ratio in all reference areas that may indicate the joint intake of these pollutants. With the aim of obtaining justified results of anthropogenic accumulation of HM and arsenic in the soil, an analysis of ratio of the content of pollutants in the upper layer to its content in the bottom was conducted using the radial differentiation coefficient (R). It is established that the pollutants are concentrated mainly in the upper layers of the soil, and their accumulation has an anthropogenic character. To identify priority of pollutants, the index of accumulation was used, which decreases in the series: Cu > Zn > Pb > Ni > As > Co = Cr > V > Sr. On the calculated level of soil pollution by separate pollutants, the the excess over maximum permissible concentration was revealed in the following series: Zn > Cu > As > Pb > Ni. The highest values of the hazard coefficient were noted in the

area of the plant "Kolchugsvetmet". The correlation analysis between the pollutant concentrations revealed statistically significant positive dependences ($p < 0.05$) between Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co and Cr. Based on this, it can be assumed that these elements enter the soil of the city from one source.

Keywords: heavy metals, gray forest soil, recreational areas, the coefficient of radial differentiation, the rate of accumulation, the hazard ratio.

Антропогенный процесс способствует формированию в урбандиапозах хемозёмов – почв, подвергшихся химическому загрязнению соединениями тяжёлых металлов (ТМ) и мышьяка, содержание которых часто превышает существующие нормативы. В то же время лесопарки, парки и другие рекреационные территории города при разумной их эксплуатации выполняют важные санитарно-гигиенические функции [1, 2]. Так, крупные «клинья» лесопарков могут служить мощными проводниками чистого воздуха в центральные районы города. Воздушные массы в значительной мере очищаются, проходя над лесопарками и парками [3–6].

Наиболее опасными загрязнителями почв промышленных городов России являются соединения ТМ, которые поступают в почву с газопылевыми выбросами промышленных и теплоэнергетических предприятий, а также с выхлопными газами автотранспорта [7, 8].

Большая часть ТМ характеризуется малой подвижностью и высокой аккумулярующей способностью в живых организмах и депонирующих средах (почвы, донные отложения), что приводит к их интенсивному накоплению и длительному сохранению [9, 10]. Период полувыведения из почвы, например, свинца в результате вымывания, потребления растениями, эрозии и дефляции составляет с 740 до 5900 лет, меди – от 310 до 1500 лет, цинка – от 70 до 510 лет, кадмия – от 13 до 110 лет [10, 11].

Опасность загрязнения почв населённых мест высокими концентрациями ТМ заключается в возможности вторичного загрязнения воздуха почвенной пылью. Вместе с растительной продукцией, выращенной на личных приусадебных участках, расположенных в зоне загрязнения, поллютанты могут попадать в организм. В результате воздействия ТМ, угнетается микрофлора и микрофауна почвы, её биохимические процессы, ухудшается состояние растительности этих территорий, что может оказывать негативное влияние на здоровье проживающего здесь населения [12–16]. Поэтому исследование данных территорий на предмет их экологического состояния является актуальной задачей [17].

Цель исследования – оценка уровня загрязнения почв рекреационных территорий

г. Кольчугино Владимирской области ТМ и мышьяком.

Объекты и методы исследования

Объектом данного исследования являются почвы рекреационных территорий г. Кольчугино, в основном это серые лесные почвы. Город Кольчугино является административным центром Кольчугинского района Владимирской области, центром муниципального образования «город Кольчугино», промышленным центром района. Согласно собственным данным [18] и данным Департамента природопользования и охраны окружающей среды Администрации Владимирской области [19], Кольчугинский район является одним из районов области, воздушный бассейн которых ежегодно подвергается серьёзной нагрузке со стороны промышленных предприятий. Загрязнение почв происходит, главным образом, за счёт газопылевых выбросов предприятий: ЗАО «Кольчугцветмет», «АО «Электрокабель Кольчугинский завод», ООО «Кольчугцветметобработка», ЗАО «Кольчуг-Мицар» и отработанных газов автотранспорта.

Определение ТМ проводили рентгенофлуоресценным методом на спектрометре «Spektroskan MAK-S-G» в соответствии с ПНД Ф 16.1.42-04.

Для оценки уровня загрязнения почв поллютантами использовали коэффициент радиальной дифференциации металла по профилю (R), показатель накопления (Пн), коэффициент опасности (К_о).

Для учёта поступления ТМ и мышьяка на поверхность почвы, были использованы коэффициенты радиальной дифференциации поллютантов R относительно почвообразующей породы:

$$R = \frac{C_A}{C_C},$$

где C_A и C_C – содержание металла и мышьяка в верхнем и нижнем горизонтах [20, 21].

Показатель накопления рассчитывали по формуле:

$$Пн = \frac{C_i - C_{\phi}}{C_{\phi}} \cdot 100\%,$$

где C_i – концентрация металла и мышьяка в почве мг/кг, C_{ϕ} – фоновое содержание ТМ и мышьяка в почве мг/кг. Фоновые концентрации ТМ и мышьяка в почве взяты из работы [22].

Коэффициенты опасности рассчитывались по формуле:

$$Ko = \frac{C_i}{ПДК_i},$$

где C_i – концентрация металла и мышьяка в почве, мг/кг, $ПДК_i$ – предельно-допустимая концентрация ТМ и мышьяка в почве, мг/кг [23, 24].

Обработку данных и корреляционный анализ проводили в программе «Statistica». Статистически значимыми признавались результаты с уровнем значимости $p < 0,05$.

Результаты и их обсуждение

Пробы почв для анализа отбирали на реперных участках рекреационных территорий,

расположенных в различных районах города, из горизонта 0–20 и 20–40 см методом конверта в пяти повторностях.

Участок 1 находится в городском парке, он наиболее удалён от городских строений и промышленной зоны. Участок 2 располагается в небольшом сквере на территории центральной районной больницы (ЦРБ). Участок 3 – это небольшая скверовая территория на территории школы № 1. Участок 4 находится в центральном парке «Комсомольский». Участок 5 – скверовая территория у завода «Кольчугцветмет», располагается в непосредственной близости от промышленной зоны. Участок 6 – рекреационная территория школы № 6. Участок 7 – сквер на территории, прилегающей к дому культуры (ДК).

Общий уровень загрязнения почв рекреационных территорий г. Кольчугино ТМ представлен в таблице 1.

Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что выбросы с предприятий города содержат

Таблица 1 / Table 1

Общий уровень загрязнения почв рекреационных территорий г. Кольчугино ТМ и мышьяком / The total level of soil contamination in recreational areas in the city of Kolchugino, heavy metals and arsenic

Участки отбора Selection sites	Гори зонт, см horizon, cm	Содержание ТМ, мг/кг / The contents of HM, mg/kg								
		Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V
1	0–20	120±3	53±2	8±1	165±4	74±7	36±4	12±1	96±3	63±4
	20–40	123±9	34±4	3,0±2	94±4	81±9	32±4	21±3	91±5	90±8
2	0–20	120±6	52±7	7±1	160±12	88±7	47±4	14±3	87±3	74±5
	20–40	123±5	58±3	8±1	158±18	97±10	46±2	17±4	92±6	85±10
3	0–20	100±4	49±4	6±1	116±5	72±8	36±4	7±1	89±3	62±5
	20–40	87±2	34±3	4±1	91±4	80±5	37±1	16±2	96±2	81±5
4	0–20	129±4	101±7	18±1	1140±50	458±5	90±1	14±2	125±2	65±5
	20–40	127±6	66±5	10±1	217±8	136±5	46±3	16±1	78±4	68±3
5	0–20	157±11	331±14	57±3	3430±310	3180±260	820±50	34±1	149±12	86±4
	20–40	153±6	348±13	57±2	5080±150	7350±220	19670±290	42±2	110±5	91±6
6	0–20	155±5	109±7	17±1	753±12	210±5	68±2	13±1	86±7	58±2
	20–40	172±7	98±8	14±1	365±10	146±7	55±3	18±1	88±3	62±1
7	0–20	120±5	106±9	18±3	1281±54	373±23	92±6	13±2	85±1	50±3
	20–40	134±5	87±4	14±1	954±35	334±18	75±4	15±1	96±4	69±7
Среднее по городу / The average over the city		130	109	17	1000	906	246	18	98	72
Фоновые значения / Background values		300	16	5	74	35	42	10	56	66
ПДК/ МРС		–	32	2	100	55	85	50	100	150

Примечание: в таблице представлены средние арифметические с ошибкой средней. Жирным шрифтом выделены значения, превышающие ПДК.

Note: the table presents average values with an error of average. The excess over MPC is highlighted with bold font.

Таблица 2 / Table 2

Корреляционный анализ пространственной зависимости между поллютантами / Correlation analysis of spatial dependencies between pollutants

Элемент	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V
Sr	1	0,7347	0,7331	0,6891	0,6355	0,6319	0,7218	0,5272	0,3948
Pb	0,7347	1	0,9985*	0,9808*	0,984*	0,979*	0,962*	0,8272*	0,6467
As	0,7331	0,9985*	1	0,9884*	0,9810*	0,9731*	0,9614*	0,8426*	0,6331
Zn	0,6891	0,9808*	0,9884*	1	0,9566*	0,9419*	0,9322*	0,8325*	0,5551
Cu	0,6355	0,984*	0,981*	0,9566*	1	0,9982*	0,97*	0,8623*	0,739
Ni	0,6319	0,979*	0,9731*	0,9419*	0,9982*	1	0,9697*	0,8401*	0,7538
Co	0,7218	0,962*	0,9614*	0,9322*	0,97*	0,9697*	1	0,8357*	0,7739
Cr	0,5272	0,8272*	0,8426*	0,8325*	0,8623*	0,8401*	0,8357*	1	0,7327
V	0,3948	0,6467	0,6331	0,5551	0,739	0,7538	0,7739	0,7327	1

Примечание: "*" – достоверно при $p < 0,05$.

Note: "*" – authentically at $p < 0.05$.

Таблица 3 / Table 3

Коэффициенты радиальной дифференциации (R) ТМ и мышьяка относительно почвообразующей породы / The radial differentiation coefficients (R) of heavy metals and arsenic relative to parent rocks

Участки отбора Sites of selection	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V
1	1,0	1,6	2,3	1,7	0,9	1,1	0,6	1,0	0,7
2	1,0	0,9	0,9	1,0	0,9	1,0	0,8	0,9	0,9
3	1,1	1,4	1,4	1,3	0,9	1,0	0,5	0,9	0,8
4	1,0	1,5	1,8	5,2	3,4	2,0	0,9	1,6	1,0
5	1,0	1,0	1,0	0,7	0,4	0,4	0,8	1,3	1,0
6	0,9	1,1	1,2	2,1	1,4	1,2	0,7	1,0	0,9
7	0,9	1,2	1,3	1,3	1,1	1,2	0,9	0,9	0,7

такие поллютанты, как Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co, Cr. Наибольшее содержание ТМ и мышьяка обнаружено в центральной части города, где располагаются основные промышленные предприятия. При удалении от центра города содержание ТМ и мышьяка снижается.

Проведённый корреляционный анализ между концентрациями поллютантов по местам отбора выявил статистически достоверные положительные зависимости ($p < 0,05$) (табл. 2). То есть (на примере таких элементов, как Pb и As, из таблицы 1) с изменением концентраций одного поллютанта по местам отбора, происходит изменение концентрации и другого в близких пропорциях. Исходя из этого, можно предположить, что такие элементы, как Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co и Cr поступают в почву города из одного источника.

Для характеристики почвенно-геохимических процессов перераспределения ТМ и мышьяка в почве используется коэффициент радиальной дифференциации (R), который представляет собой отношение содержания (валового или подвижного) химического элемента в верхнем почвенном слое к его содержанию в нижнем слое.

В таблице 3 приведены результаты коэффициентов радиальной дифференциации ТМ и мышьяка в почве.

Согласно методике, при $R > 1$ следует говорить о загрязнении верхнего горизонта, что может свидетельствовать о техногенном накоплении ТМ в почве. При $R < 1$ повышенное содержание поллютантов отмечается в нижнем горизонте. На основании проведённого анализа можно констатировать, что почва г. Кольчугино характеризуется антропогенным характером накопления загрязнителей, основная доля которых находится в верхних слоях почвы. Наименьшее загрязнение верхних горизонтов отмечается в районе сквера около ЦРБ (участок 2), наибольший – в районе центрального парка (участок 4). В районе завода ЗАО «Кольчугцветмет» (участок 5) содержание цинка, меди и никеля в нижних горизонтах значительно больше. Эти данные говорят о том, что городская почва часто содержит строительные и промышленные отходы, горизонты её перемешаны. Кроме того, в городах почвы отличаются высокой контрастностью, их профиль неоднороден и несёт на себе печать сложной истории развития города [25, 26].

Таблица 4 / Table 4

Показатель накопления (Пн) ТМ и мышьяка в почвах рекреационных территорий г. Кольчугино / The index of accumulation of heavy metals and arsenic in soils of recreational areas in the city of Kolchugino

Участки отбора Sites selection	Горизонт, см horizon, cm	Sr	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Cr	V
1	0–20	-60	233	60	123	112	-15	24	71	-5
	20–40	-59	112	-30	28	131	-24	114	63	36
2	0–20	-60	224	34	117	151	12	40	55	12
	20–40	-59	265	55	113	178	9	65	64	28
3	0–20	-67	206	22	57	105	-14	-28	60	-7
	20–40	-71	112	-11	23	129	-12	56	72	23
4	0–20	-57	531	252	1438	1210	115	40	123	-1
	20–40	-58	313	99	194	287	9	61	39	3
5	0–20	-49	2075	1045	6760	20898	4582	322	97	37
	20–40	-48	1967	1030	4540	8996	1843	235	165	31
6	0–20	-48	584	242	918	500	62	30	54	-11
	20–40	-43	512	187	393	317	30	75	57	-6
7	0–20	-60	563	269	1631	965	119	30	52	-25
	20–40	-55	446	180	1189	854	80	53	72	4

Таблица 5 / Table 5

Коэффициенты опасности (К_о) ТМ и мышьяка в почвах рекреационных территорий почв г. Кольчугино / The coefficients of risk (R_c) for heavy metals and arsenic in soils of recreational areas, city of Kolchugino

Участки отбора Sites of selection	Горизонт, см horizon, cm	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Cr	V
1	0–20	1,7	4,0	1,7	1,7	0,4	1,0	0,4
	20–40	1,1	1,7	0,9	0,9	0,4	0,9	0,6
2	0–20	1,6	3,3	1,6	1,6	0,6	0,9	0,5
	20–40	1,8	3,9	1,6	1,6	0,5	0,9	0,6
3	0–20	1,5	3,0	1,2	1,2	0,4	0,9	0,4
	20–40	1,1	2,2	0,9	0,9	0,4	1,0	0,5
4	0–20	3,2	8,8	11,4	11,4	1,1	1,3	0,4
	20–40	2,1	5,0	2,2	2,2	0,5	0,8	0,5
5	0–20	10,3	28,3	34,3	34,3	9,6	1,5	0,6
	20–40	10,9	28,6	50,8	50,8	23,1	1,1	0,6
6	0–20	3,4	8,5	7,5	7,5	0,8	0,9	0,4
	20–40	3,1	7,2	3,6	3,6	0,6	0,9	0,4
7	0–20	3,3	9,2	12,8	12,8	1,1	0,8	0,3
	20–40	2,7	7,0	9,5	9,5	0,9	1,0	0,5
Среднее К _о по городу / The average R _c over the city		3,4	8,6	10,0	10,0	2,9	1,0	0,5

Для выявления приоритетных загрязнителей почв нами использовался показатель накопления (Пн) (табл. 3).

Показатель накопления ТМ и мышьяка в почве рекреационных территорий г. Кольчугино убывает в ряду: Cu > Zn > Pb > Ni > As > Co = Cr > V > Sr. Стронций имеет отрицательный ПН, что может свидетельствовать о вымывании этого элемента из почвы. Для

ванадия ПН говорят о том, что соединения этого элемента на некоторых участках отбора вымываются из почвы, но в целом их содержание остаётся на уровне фоновых значений.

Для оценки уровня загрязнения почвенного покрова отдельными поллютантами был проведён расчёт коэффициентов опасности (К_о) каждого из них (табл. 5).

Установлено, что средние показатели K_0 в исследуемых почвах по цинку и меди превышают ПДК в 10 раз, по мышьяку – 8,6 раз, по свинцу – в 3,4 раз, никелю – в 2,9 раз. Содержание Cr и V в почве не превышает ПДК практически на всех участках отбора. Наибольшие значения K_0 отмечены в районе завода «Кольчугцветмет».

Заключение

В ходе исследования выявлено, что территории, находящиеся в непосредственной близости к промышленной зоне, имеют повышенное загрязнение ТМ и мышьяком, что может свидетельствовать о загрязнении рекреационных почв г. Кольчугино в результате работы заводов.

В почвах города Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co, Cr на всех реперных участках содержатся в равных соотношениях, что может свидетельствовать о совместном поступлении этих поллютантов в почву с газопылевыми выбросами

Наибольшее загрязнение имеет верхний горизонт рекреационных почв г. Кольчугино, что свидетельствует о техногенном характере привноса поллютантов с аэровыпадениями; степень накопления ТМ в почве убывает в ряду: Cu > Zn > Pb > As > Cr > Co > Ni > V > Sr.

Наибольшие значения K_0 в городе Кольчугино отмечены по цинку, меди и мышьяку, особенно в районе завода «Кольчугцветмет».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-05-41034 РГО_а.

Литература

1. Габбасова И.М., Афзалов Р.Ш. Агроэкологическая оценка почв парков мегаполисов // Вестник Оренбургского университета. 2006. № 10. С. 362–367.
2. Stroganova M.N. The role of soils in urban ecosystems // Eurasian Soil Science. 1997. V. 30. No. 1. P. 82–86.
3. Дабахов М.В., Чеснокова М.В. Тяжёлые металлы в парковых почвах города // Экология урбанизированных территорий. 2007. № 3. С. 41–46.
4. Calculation of critical loads of air pollutants at ecosystems of East Europe / Eds. V.N. Bashkin, H.D. Gregor. Pushchino: ONTI Publishing House. Berlin: UBA. 1999. 132 p.
5. Lambert M., Leven B.A., Green R.M. New methods of cleaning up heavy metal in soils and water innovative solutions to an environmental problem // Environmental science and technology briefs for citizens. 2000. No. 2. P. 1–3.
6. Fontenele A.P.G., Fornaro A., Pedrotti Ja.J. Measurements of heavy metals in dry and wet deposition in São Paulo City // Highway and urban environment proceedings of the 9th highway and urban environment symposium. 2009. P. 105–113.
7. Pan H., Lu X., Lei K. Lead in roadway dusts from different functional areas in a typical valley city, NW China: contamination and exposure risk // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 10. No. 7. P. 1–10.
8. Shirkin L.A., Trifonova T.A., Selivanova N.V., Gruzdkov D. The heavy metals migration from industrial wastes in soils // The international conference on soils urban industrial, traffic and mining areas, Nanjifg, China. 2007. P. 18–27.
9. Боев В.М., Быстрых В.В., Горлов А.В., Карпов А.И., Кудрин В.И. Урбанизированная среда обитания и здоровье человека. Оренбург: Димур, 2004. 240 с.
10. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. Boca-Raton; London; New-York; Washington: CRC Press. 2001. 403 p.
11. Kiekens L. Behaviour of heavy metals in soils – sawage sludge land ratios appl. and long-term eff // Metals. Proc. Semin. Uppsala. 1984. P. 126–134.
12. Wilk A., Wiszniewska B., Szypulska-Koziarska D., Kaczmarek P., Romanowski M., Róžański J., Słojewski M., Ciechanowski K., Marchelek-Myśliwiec M., Kalisińska E. The concentration of vanadium in pathologically altered human kidneys // Biological Trace Element Research. 2017. V. 180. No. 1. P. 1–5.
13. Rivai I.F. Heavy metals in human hair related to age groups and automotive pollution levels of Bandarlampung City, Indonesia // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 2001. V. 66. No. 4. P. 443–448.
14. Jiang Y., Shi L., Guang A. Contamination levels and human health risk assessment of toxic heavy metals in street dust in an industrial city in Northwest China // Geochemistry and Health. 2017. No. 6. P. 1–14.
15. United States department of agriculture natural resources conservation service // Heavy Metal Soil Contamination. 2000. No. 3. P. 1–7.
16. Дорохова М.Ф., Кошелева Н.Е., Терская Е.В. Экологическое состояние городских почв в условиях антропогенного засоления и загрязнения (на примере северо-западного округа Москвы) // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 4. С. 16–24.
17. De Vries W., Bakker D.J. Manual for calculating critical loads of heavy metals for terrestrial ecosystems. The Netherlands. 1998. 144 p.
18. Марцев А.А. Влияние факторов окружающей среды на заболеваемость населения Владимирской области: Автореф. дис ... канд. биол. наук. Владимир: ВлГУ. 2015. 20 с.
19. О состоянии окружающей среды и здоровья населения Владимирской области в 2016 году: ежегодный доклад // Администрация Владимирской области. Департамент природопользования и охраны окружающей среды. Владимир: Транзит-ИКС, 2017. 118 с.
20. Гаврилова И.П., Касимов Н.С. Практикум по геохимии ландшафтов. М.: МГУ, 1989. 72 с.

21. Роде А.А. Система методов исследования в почвоведении. Новосибирск: Наука СО, 1971. 92 с.

22. Отчёт о результатах эколого-геохимических исследований антропогенного загрязнения почв и донных осадков, выполненных партией № 1/90 во Владимирской области за 1990–91 г. (в 2-х томах). Отв. исполнитель А.Н. Прилепский. Владимир, 1991. Т. 2. С. 25–50.

23. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населённых пунктов по их содержанию в снежном покрове и почве. / Утв. 15 мая 1990 г. № 5174-90. М.: ИМГРЭ, 1990. 15 с.

24. Предельно допустимые концентрации (ПДК) веществ в почве. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041–06. М.: Консультант Плюс. 2008.

25. Мартыненко И.А., Прокофьева Т.В., Строганова М.Н. Состав и строение почвенного покрова лесных, лесопарковых и парковых территорий г. Москвы // Лесные экосистемы и урбанизация. М.: Товарищество научных изданий КМК. 2008. С. 69–90.

26. Lehmann A., Stahr K. Nature and significance of anthropogenic urban soils // *J. of Soils & Sediments*. 2007. V. 7 (4). P. 247–260.

References

1. Gabbasova I.M., Afzalov R.Sh. Agroecological evaluation of soils in parks of big cities // *Vestnik Orenburgskogo Universiteta*. 2006. No. 10. P. 362–367 (in Russian).

2. Stroganova M.N., Myagkova A.D., Prokofieva T.V. The role of soils in urban ecosystems // *Eurasian Soil Science*. 1997. V. 30. No. 1. P. 82–86.

3. Dabakhov M.V., Chesnokova E.V. Heavy metals in Park soils of the city // *Ekologiya urbanizirovannykh territoriy*. 2007. No. 3. P. 44–46 (in Russian).

4. Calculation of critical loads of air pollutants at ecosystems of East Europe / Eds. V.N. Bashkin, H.D. Gregor. Pushchino: ONTI Publishing House. Berlin: UBA. 1999. 132 p.

5. Lambert M., Leven B.A., Green R.M. New methods of cleaning up heavy metal in soils and water innovative solutions to an environmental problem // *Environmental science and technology briefs for citizens*. 2000. No. 2. P. 1–3.

6. Fontenele A.P.G., Fornaro A., Pedrotti Ja.J. Measurements of heavy metals in dry and wet deposition in São Paulo City // *Highway and urban environment proceedings of the 9th highway and urban environment symposium*. 2009. P. 105–113.

7. Pan H., Lu X., Lei K. Lead in roadway dusts from different functional areas in a typical valley city, NW China: contamination and exposure risk // *Environ. Sci. Pollut. Res*. 2017. V. 10. No. 7. P. 1–10.

8. Shirkin L.A., Trifonova T.A., Selivanova N.V., Gruzdkov D. The heavy metals migration from industrial wastes in soils // *The international conference on soils urban industrial, traffic and mining areas, Nanjiftg, China*. 2007. P. 18–27.

9. Boyev V.M., Bystrykh V.V., Gorlov A.V., Karpov A.I., Kudrin V.I. Urban environment and human health-Orenburg: Dimur, 2004. 240 p. (in Russian).

10. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plant. Boca-Raton; London; New-York; Washington: CRC Press. 2001. 403 p.

11. Kiekens L. Behaviour of heavy metals in soils – sawage sludge land ratives appl. and long-term eff // *Metals. Proc. Semin. Uppsala*. 1984. P. 126–134.

12. Wilk A., Wiszniewska B., Szypulska-Koziarska D., Kaczmarek P., Romanowski M., Różański J., Słojewski M., Ciechanowski K., Marchelek-Myśliwiec M., Kalisińska E. The concentration of vanadium in pathologically altered human kidneys // *Biological Trace Element Research*. 2017. V. 180. No. 1. P. 1–5.

13. Rivai I.F. Heavy metals in human hair related to age groups and automotive pollution levels of Bandarlampung City, Indonesia // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2001. V. 66. No. 4. P. 443–448.

14. Jiang Y., Shi L., Guang A. Contamination levels and human health risk assessment of toxic heavy metals in street dust in an industrial city in Northwest China // *Geochemistry and Health*. 2017. No. 6. P. 1–14.

15. United States department of agriculture natural resources conservation service // *Heavy Metal Soil Contamination*. 2000. No. 3. P. 1–7.

16. Dorokhova M.F., Koshelev N.E. Terskaya E.V. The ecological state of urban soils under anthropogenic salinization and pollution (for example, the North-Western district of Moscow) // *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya*. 2015. No. 4. P. 16–24 (in Russian).

17. De Vries W., Bakker D.J. Manual for calculating critical loads of heavy metals for terrestrial ecosystems. DLO Wmand Staring Centre, Report 166. The Netherlands. 1998. 144 p.

18. Martsev A.A. The influence of environmental factors on public health of Vladimir region: Avtoref. dis ... kand. biol. nauk. Vladimir: 2015. 20 p. (in Russian).

19. About the state of the environment and population's health Vladimir region in 2016: annual report of the mi. region, Department of natural resources and environmental protection. Vladimir: Transit-IKS, 2017. 118 p. (in Russian).

20. Gavrilova I.P., Kasimov N.S. Workshop on Geochemistry of landscapes. Moskva: MGU. 1989. 72 p. (in Russian).

21. Rode A.A. System of research methods in soil science. Novosibirsk: Nauka SO, 1971. 92 p. (in Russian).

22. Report on the results of ecological-geochemical studies of anthropogenic pollution of soils and sediments, done by the party No. 1/90 in the Vladimir region in 1990–91 (in 2 volumes). OTV. Contractor A.N. Prilepsky. Vladimir. 1991. V. 2. P. 25–50 (in Russian).

23. Guidelines for the assessment of the degree of air pollution in settlements according to their content in snow

cover and soil. / Ustv. 15 maya 1990 № 5174–90. Moskva: IMGRE, 1990. 15p. (in Russian).

24. The maximum permissible concentration (MPC) of substances in the soil. Hygienic standards GN 2.1.7.2041–06. Moskva: Consultant Plus. 2008 (in Russian).

25. Martynenko I.A., Prokofyeva T.V., Stroganova M.N. The composition and structure of soil cover

of forest, woodland and green areas of Moscow // Forest ecosystems and urbanization. Moskva: Tovari-schestvo nauchnykh izdaniy KMK. 2008. P. 69–90 (in Russian).

26. Lehmann A., Stahr K. Nature and significance of anthropogenic urban soils // J. of Soils & Sediments. 2007. V. 7 (4). P. 247–260.

UDC 543.645+57.044

doi: 10.25750/1995-4301-2018-2-101/2-107/1

Comprehensive chemical-toxicological research of copper(II) sulfate solutions containing reduced glutathione

© 2018. E. I. Lyalina¹, A. I. Fokina¹,
T. Ya. Ashikhmina^{1,2}, A. S. Olkova¹,
E. V. Beresneva¹, L. V. Darovskikh¹, A. S. Yarmolenko¹,
¹Vyatka State University,
36 Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
²Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: lyalina.ekaterina@inbox.ru

The composition and toxicological properties of copper(II) sulfate solutions containing reduced glutathione (GSH) have been studied. It was found that complex compounds Cu^{2+} with GSH are formed in the solution in the Cu(II):GSH molar ratios 1:1, 1:2, 1:3, 1:4. Simultaneously with the formation of complexes in solutions, oxidation-reduction reactions occur, accompanied by the formation of active forms of oxygen and oxidized glutathione (GSSG). All the described processes lead to a decrease in the active concentration of Cu^{2+} . The toxicological properties of solutions with a molar ratio of Cu(II):GSH 1:1, 1:2, 1:4 were determined. For this purpose, test objects of different systematic accessory were used: cyanobacterium *Nostoc linckia* 271, crustaceans *Daphnia magna* Straus, infusoria *Raramecium caudatum* Ehrenberg and bioassay “Ecolum”. The chemical composition of solutions was correlated with toxicity. Reduced glutathione has a protective effect on daphnia, which is most pronounced in the variant 1Cu(II):4GSH. However, the level of viability of cyanobacteria, in contrast to hydrobionts, decreases in the 1:1 → 1:2 → 1:4 range. The decrease is due to the bioaccumulation of copper, which increases with the increase in the fraction of reduced glutathione. Such an effect may be formed by complex compounds, which is consistent with the literature data. For *D. magna*, such a relationship is not observed, the resulting compounds and reduced glutathione do not affect the accumulation of metal.

Keywords: reduced glutathione, copper(II) ions, bioassay, active forms of oxygen.

Glutathione is a tripeptide consisting of amino acid residues: glutamic acid, cysteine and glycine. There are a reduced (GSH) and oxidized (GSSG) forms of glutathione. It is found in almost all living organisms. Glutathione acts as a broad-spectrum bioprotector, including protecting cells against the action of heavy metals (HM) [1, 2]. At the same time, there is information on the enhancement of the toxicity of the medium due to the fact that conjugates of HM ions (in particular Cu^{2+}) with GSH, are involved in the formation of products

of activation of molecular oxygen – active forms of oxygen (AFO), which are disastrous in high concentrations [3, 4].

According to the literature in a solution containing GSH and the Cu^{2+} ions, redox reaction may flow, accompanied by the formation of AFO [5–8] and complexation reactions [9, 10] to form complexes with certain properties [11–13]. The Cu^{2+} ions and GSH can simultaneously be present both inside the cells and in the surrounding environment of living organisms. The data available in the literature do not give a