

РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ
ИМЕНИ ПАТРИСА ЛУМУМБЫ

На правах рукописи

Довлетярова Эльвира Анварбековна

**ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОЧВ В
УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ МЕГАПОЛИСА И
ПРОМЫШЛЕННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ**

Специальность 1.5.15 Экология

**Диссертация на соискание ученой степени
доктора биологических наук**

**Научный консультант:
д.б.н., проф. Н.Д. Ананьева**

Москва – 2023

ВВЕДЕНИЕ (актуальность темы, цели, задачи, защищаемые положения).....	4
ГЛАВА 1. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЧВ МЕГАПОЛИСА	15
1.1 Почвы городского лесопарка как «зеркало» антропогенного воздействия.....	16
1.1.1. Лесная опытная дача РГАУ-МСХА – как объект длительного взаимодействия лесной экосистемы и города.....	20
1.1.2. Тяжелые металлы в почве.....	23
1.1.3. Калий и алюминий в почве.....	34
1.1.4. Плотность почвы древесных насаждений при разной рекреационной нагрузке.....	38
1.1.5. Биологические показатели почвы ЛОД при разной антропогенной нагрузке.....	40
1.1.6. Изменение древостоя и морфологии профиля дерново-подзолистой почвы городского лесопарка в условиях длительного влияния урбанизации.....	42
1.2. Биологическая активность почв в лесопарках мегаполиса (Москва).....	50
1.2.1. Точки отбора образцов и их растительный покров.....	52
1.2.2. Методы исследования.....	53
1.2.3. Растительный покров, физические и химические свойства почвы.....	60
1.2.4. Микробные свойства почвы.....	63
ГЛАВА 2. СВОЙСТВА ГОРОДСКИХ ПОЧВ В УСЛОВИЯХ ИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ	
2.1. Свойства городских почв с разной историей землепользования.....	73
2.1.1. Территория Новой Москвы и изменение ее землепользования.....	74
2.1.2. Физические, химические и микробные свойства почв с разным типом и историей землепользования.....	81
2.2. Изменение свойств почвы городского парка при его реконструкции.....	90
2.2.1. Свойства почвы в городском парке до и после его реконструкции.....	95
2.2.2. Пространственная вариабельность растительного покрова и свойств почвы в городском парке.....	97
2.2.3. Карты почвенных свойств городского парка до и после его реконструкции.....	99
ГЛАВА 3. ЭКОСИСТЕМНЫЕ СЕРВИСЫ ГОРОДСКИХ ПОЧВ	
3.1. Устойчивость почв к загрязнению тяжелыми металлами как ключевой экосистемный сервис городских почв Москвы.....	105
3.1.1. Расчетные индексы для оценки загрязнения почв тяжелыми металлами.....	109
3.1.2. Методы картирования и оценки устойчивости городских почв к загрязнению тяжелыми металлами.....	111
3.1.3. Физические и химические свойства почв, наличие тяжелых металлов.....	113
3.1.4. Карты устойчивости почв мегаполиса к тяжелым металлам.....	116
3.2. Экосистемные сервисы почв.....	124
3.2.1. Экосистемные сервисы городских почв.....	124
3.2.2. Экосистемные сервисы почв лесопарков Москвы.....	126
3.3. Почвоподобные материалы в условиях города и их роль в обеспечении экосистемных сервисов.....	130
3.3.1. Материалы для конструирования техносолей (Technosols) в Москве, их интегральная оценка и интерпретация свойств в контексте экосистемных сервисов.....	132
3.3.2. Химические и микробные свойства почвоподобных материалов, их связь с экосистемными сервисами.....	136

ГЛАВА 4. ПОЧВЫ И ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	
4.1. Риск загрязнения почв металлами и его оценка	149
4.1.1. Риск для здоровья человека, включая и канцерогенный.....	150
4.1.2. Экологический риск загрязнения почв металлами и их фитотоксичность.....	154
4.2. Почва и пыль помещений как источник воздействия металлов на человека.....	160
4.2.1. Содержание металлов в почве и домашней пыли в разных зонах промышленного загрязнения.....	164
4.2.2. Неканцерогенная и канцерогенная опасность металлов для человека.....	165
4.2.3. Металлы и их биомаркеры.....	166
ГЛАВА 5. ПОДХОДЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ МЕТАЛЛАМИ ПОЧВ.....	
5.1. Нативная почва или ее водный экстракт.....	169
5.2. Токсичность металлов в почве при их разовом и длительном полевом загрязнении...177	
5.3. Микробный отклик как индикатор токсичности меди в длительно загрязненной металлами почве.....	179
5.3.1. Микробный отклик на содержание разных пулов меди в почвах.....	182
ГЛАВА 6. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ СНИЖЕНИЯ ФИТОТОКСИЧНОСТИ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ.....	
6.1. Снижение фитотоксичности загрязненной медью почвы.....	187
6.1.1. Цинк как фактор снижения фитотоксичности загрязненных металлами почв.....	190
6.2. Экологическая оценка внесения доломитовой муки и соединений железа для снижения фитотоксичности загрязненных металлами почв	194
6.2.1. Сравнительная оценка размеров частиц железа для снижения фитотоксичности почв.....	207
6.3. Экологическая оценка внесения промышленных отходов для снижения фитотоксичности загрязненных металлами почв.....	216
6.3.1. Вермикулит-лизардитовые отходы для снижения содержания металлов в почве.....	218
6.4. Экологическая оценка гипсования загрязненных металлами почв для снижения их фитотоксичности.....	222
6.4.1. Свойства загрязненной металлами дерново-подзолистой почвы.....	226
6.5. Влияние гипса на свойства загрязненной металлами дерново-подзолистой почвы и рост растений.....	226
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	235
ВЫВОДЫ.....	238
ЛИТЕРАТУРА.....	241

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

К ключевым проблемам современной экологии относится урбанизация и связанное с ней преобразование наземных экосистем (Seto et al., 2011; 2012; United Nations, 2019). Общая территория проживания человека в мире насчитывает около 580000 км² (Elvidge et al., 2007; Zalasiewicz et al., 2015), а площадь городов составляет в настоящее время примерно 2.5% поверхности суши (Schneider et al., 2009). В городах проживает около 55% населения планеты, к 2030 г. – оно достигнет 60%, к 2050 г. – почти 70% (UNDESA, 2019), что будет почти в два раза больше такового в 1950 г. (Grimm et al., 2008). В мире насчитывается несколько десятков городов-мегаполисов, среди которых и Москва с населением почти 13 млн. человек (2023 г.) и площадью 2561 км².

Экологическая система городской среды имеет сложное мозаичное землепользование с множеством вариантов ландшафтов (Andersson, 2006; Pouyat et al., 2020). Почвы городских экосистем функционируют при сильном влиянии антропогенных факторов и их часто рассматривают как сток неорганических (тяжелые металлы) и органических (нефтепродукты, полициклические ароматические углеводороды, пестициды, фенолы) поллютантов (Madrid et al., 2006; Marcotullio et al., 2008; Buhaug, Urdal, 2013; Yang, Zhang, 2015; Филиппова, Нестеров, 2022). В городах естественная растительность заменяется на интродуцированные виды, создаются газоны, что часто становится их типичным растительным покровом (Wolch et al., 2014). Поэтому сохранение и преумножение зеленой инфраструктуры города, в частности под древесной, в том числе и под естественной, растительностью, является важнейшей экологической задачей, нацеленной на поддержание здоровья человека (Li et al., 2018; Brtnicky et al., 2019). Городская деятельность существенно влияет на экологическое состояние, в том числе физические, химические и биологические свойства почв. Поэтому существует потребность в понимании всестороннего функционирования почв в условиях урбанизации с целью их защиты и восстановления (Zalasiewicz et al., 2015; Levin et al., 2017; Pouyat et al., 2020; Aparin, Sukhacheva, et al., 2020; Девятова, Мазнев, 2021; Зубкова и др., 2022).

Экологические проблемы загрязнения почв тяжелыми металлами (ТМ) связаны с их широким использованием в промышленном производстве (Marcotullio et al., 2008; Hu et al., 2013). В связи с несовершенными системами очистки ТМ в значительном количестве попадают в окружающую среду, в том числе в почву и растения. Основные техногенные источники ТМ связаны с цветной (Pb, Zn, Cu, Hg, Mn, Sb, W, Co, Cd) и черной (Ni, Mn, Pb, Cu, Zn, W, Co) металлургией, энергетикой (As, Sb, Se), нефтяной промышленностью (Pb, Cu, Ni, Zn, Mn), сжиганием угля (Sb, As, Cd, Cr, Mo) и нефти (As, Pb, Cd) (Marcotullio et al., 2008). Под влиянием обогащенных металлами выбросов формируются ареалы загрязнения

ландшафта преимущественно на региональном и локальном уровнях, что, в свою очередь, требует пристального внимания исследователей, экологов, федеральных и местных властей (Мотузова, Безуглова, 2007; Khan et al., 2021; Kolesnikov et al., 2022).

Во всем мире насчитывается почти 5 миллионов проблемных экологических локализаций, составляющих около 20 млн. га, почвы которых загрязнены ТМ /металлоидами и их содержание выше нормативных показателей (Li et al., 2019). Загрязнение почв ТМ представляет большую опасность для экосистемы и человека, влияет на безопасность пищевой цепи, качество и возможность использования почвы для сельскохозяйственных целей, что, в свою очередь, влияет на продовольственную безопасность и усугубляет экологические проблемы землепользования (Wuana, Okeimen, 2011; Burghardt et al., 2015; Капелькина, 2018; Колесников и др., 2021; Zhao et al., 2022). Поэтому исследователи многих стран разрабатывают подходы для химической и биологической ремедиации таких почв (Selvi et al., 2019; Song et al., 2022; Fu et al., 2023), а также оценивают риски от их загрязнения ТМ (Савич и др., 2013; Макаров, 2016; Yang et al., 2018; Макаров и др., 2019; Абакумов и др., 2020; Khan et al., 2021; Abakumov et al., 2022).

Принимая во внимание изложенные актуальные экологические проблемы, диссертационная работа *нацелена* на комплексное экологическое исследование физико-химических и микробиологических свойств почв в условиях повышенной антропогенной нагрузки мегаполиса и промышленных предприятий для оценки экологических особенностей их функционирования и выполняемых ими экосистемных сервисов, экологических рисков текущего землепользования и разработки экологически обоснованных мер снижения негативного антропогенного влияния.

Задачи исследования

1) Выбор и характеристика представительных площадок исследования в условиях мегаполиса Москвы и промышленных зон вблизи крупных металлургических предприятий Мурманской (г. Мончегорск) и Свердловской (г. Ревда) областей, а также центральной части Чили (область Вальпараисо). Отбор образцов почв, описание растительности, индикация функциональной зоны города и зоны влияния промышленного предприятия.

2) Оценить длительное влияние урбанизации на растительность и почвы уникального городского леса южно-таежной подзоны (Лесная опытная дача РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева) по совокупности их физико-химических и микробиологических показателей. Изучить химические и микробиологические свойства почв городских лесопарков мегаполиса Москвы и его пригородных фоновых лесов для понимания влияния разных факторов урбанизации на функционирование почв, оценкой циклов основных биофильных элементов (CNP).

- 3) Провести оценку экологического состояния почв лесопарковых зон мегаполиса в терминах экосистемных сервисов и диссервисов, которые, в свою очередь, могут быть количественно дифференцированы баллами почвенного экологического индекса.
- 4) Оценить влияние современных урбанизированных преобразований («наступление» города на территории Новой Москвы) на физико-химические и микробиологические свойства естественных пастбищ, лесов и пашен, а также при их конверсии в городские газоны. Выявить изменения основных свойств почв зеленой инфраструктуры города в результате ее реконструкции и преобразования с использованием программного обеспечения Quantum GIS2.4 для создания картосхем разных свойств городских почв, в том числе и при смене землепользования.
- 5) Проанализировать зависимости индекса множественного загрязнения почв разных функциональных зон мегаполиса Москвы тяжелыми металлами и металлоидами (Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, As, Ni, Mn) от почвенных физико-химических свойств.
- 6) Изучить химические и микробиологические особенности разных почвоподобных материалов (низинные торфы, донные отложения, городские культурные слои почвы и промышленно изготовленные смеси) для создания городских конструкторов в контексте выполнения ими экологических функций и экосистемных сервисов.
- 7) Исследовать регионально-типологические особенности полиметаллического загрязнения почв в разных зонах влияния медеплавильного производства с составлением картосхем содержания тяжелых металлов в почве и оценкой их экологической опасности, а также рассчитать неканцерогенный и канцерогенный риски загрязнения почв тяжелыми металлами для здоровья человека.
- 8) Разработать методические подходы для снижения фитотоксичности загрязненных полиметаллическими выбросами промышленных предприятий почв с использованием доломитовой муки, биоугля, железистых соединений, гипса и промышленных отходов местного флогопитового производства.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследований.

На основе многолетних исследований автора выявлены и уточнены следующие аспекты, иллюстрирующие *научную новизну* работы:

- 1) Разработана и на примере представительных урбоэкосистем Москвы апробирована комплексная оценка городских зеленых территорий с определением основных химических, физических и биологических показателей почв, изменяющихся в различном временном масштабе под влиянием урбанизации.
- 2) Разработан и на примере Московского мегаполиса апробирован системный подход к оценке экосистемных сервисов и дис-сервисов почв в условиях лесопарковых зон

мегаполиса и предложена их количественная дифференциация в терминах почвенного экологического индекса.

3) Оценено изменение физико-химических и микробиологических свойств почв природных пастбищ, лесов и пашен под влиянием урбанизированных преобразований («наступление» города в условиях Новой Москвы), которое свидетельствует о важности исторического землепользования для пространственной неоднородности городских почв.

4) Выполнена комплексная оценка разных почвоподобных материалов для создания городских конструкторов в контексте выполнения ими экосистемных функций и сервисов.

5) Оценено полиметаллическое загрязнение почв с учетом его экологической опасности, неканцерогенного и канцерогенного рисков для здоровья человека.

6) Предложены подходы для снижения фитотоксичности загрязненных металлами почв промышленных зон на основе известковых и железистых соединений, а также ряда других отходов промышленного производства.

Теоретическая значимость работы связана с развитием приоритетных направлений урбоэкологии почв, согласно которым: 1) антропогенез приводит к существенному изменению землепользования, которое в условиях города способствует формированию новых почвенных разновидностей – городских почв, а в условиях промышленного влияния – химически нарушенных почв и даже технических пустошей; 2) антропогенное влияние на почву приводит к изменению ее физико-химических и биологических показателей, которое, в свою очередь, нарушает биологический круговорот и, прежде всего, биофильных элементов, что приводит к формированию антропогенно измененных экосистем; 3) оценка рисков от антропогенного воздействия на почву позволит минимизировать его экологическую опасность, в том числе и с помощью разработанных подходов, которые восстанавливают оптимальное почвенное функционирование и обеспечивают экосистемные сервисы.

Практическая значимость исследования связана с развитием и верификацией современных методов оценки общего экологического риска от загрязнения почв тяжелыми металлами, в том числе неканцерогенного и канцерогенного рисков их потребления человеком (вдыхание пыли, попадание в организм частиц почвы, накопление металлов в волосах и ногтях ног). Высокую практическую значимость имеют и разработанные подходы для снижения фитотоксичности промышленно загрязненных металлами почв, в том числе с высоким содержанием органического углерода и низкими значениями pH. Ценность таких подходов сфокусирована на внесении в почву разных добавок (известки, биоуголь, железистых соединений, промышленных отходов) с целью снижения ее фитотоксичности и содержания

загрязняющих ее металлов, в том числе их обменных форм.

Основные защищаемые положения

1. Урбанизация является доминирующим экологическим фактором современного преобразования почв Московского мегаполиса, которые претерпевают экологически значимые физические, химические и биологические изменения, приводящие, в свою очередь, к трансформации цикла биофильных элементов и снижению обеспечения экосистемных сервисов.
2. Одно из основных негативных экологических последствий развития урбанизации и промышленного производства, связанное с депонированием тяжелых металлов в почвах, может быть минимизировано повышением почвенной буферности при внесении разных добавок и местных промышленных отходов для их химической и фито - ремедиации.
3. Системный анализ мониторинговых данных о физических, химических и биологических свойствах почв в условиях урбанизации и промышленного загрязнения позволяет наиболее полно оценить их экологическое функционирование, рассчитать экологические риски и обеспечение экосистемных сервисов.

Методология и методы исследования

Диссертационная работа была сфокусирована на комплексном исследовании физических, химических и биологических, в том числе и микробных, свойств почвы в сочетании с фитоценоотическими характеристиками, которые позволили наиболее полно оценить функционирование важного компонента наземной экосистемы – почвы под влиянием урбанизации и промышленного загрязнения. Изучен и важный экологический аспект, связанный с использованием почвоподобных материалов для конструирования городских почв, нацеленный на повышение их качества для произрастания зеленых насаждений и обеспечения экосистемных сервисов.

Одними из серьезных загрязнителей почв города и импактных зон промышленных предприятий являются тяжелые металлы (Pb, Zn, Cd, Ni, Cu, As, Hg), распределение и накопление которых существенно зависит от антропогенной нагрузки (близость автомагистралей, промышленных предприятий, переуплотнение почвы и ее химических свойств). На территории России, где расположены крупные промышленные предприятия по выплавке металлов, в том числе и цветных, расположены в основном в северных широтах с «хрупкими» в экологическом отношении почвами. В нашей работе выполнена оценка экологического риска от полиметаллического загрязнения почв в условиях города и влияния промышленного производства, рассчитан его неканцерогенный и канцерогенный риски для здоровья человека. Важный аспект выполненной работы связан с изучением подходов для

снижения фитотоксичности загрязненных тяжелыми металлами почв и, особенно - локализованных в зоне металлургических заводов. Эти подходы связаны с внесением в почву разных добавок (биоуголь, железистые соединения, известковая или доломитовая известь, локальные промышленные отходы), способствующих снижению ее кислотности и содержания обменных форм металлов. В целом, диссертационная работа является экологически обоснованной, многоплановой и междисциплинарной, позволяющей оценивать функционирование почвы при широком антропогенном влиянии.

Методы исследования свойств почвы:

а) физические

Плотность почвы анализировали весовым методом (масса в единице объема) (Шейн и др., 2000), гранулометрический состав - методом лазерной дифракции (Юдина и др., 2020).

б) химические

Содержание общего углерода (C) и азота (N) в почве определяли методом ИК-спектроскопии (1100°C; анализатор CHNS-932 LECO Corp., Saint Joseph, США), органического углерода ($C_{орг}$) - бихроматным окислением со спектрофотометрическим окончанием (Воробьева, 1998). Растворенный $C_{орг}$ и растворенный общий N (доступные для микроорганизмов) определяли в 0.05 M K_2SO_4 почвенной вытяжке с использованием анализатора Shimadzu TOC-VCPN (Makarov et al., 2015). Содержание аммонийного и нитратного N в почве определяли по ГОСТ (26489-85 и 26951-86), доступных форм фосфора и калия - методом Олсена (спектрофотометр LibraS6, Великобритания и пламенный фотометр ФПА-2-01), P_2O_5 - метод Кирсанова и K_2O - пламенная фотометрия. Содержание общего P, K, Mn, Ca и тяжелых металлов (Pb, Cu, Ni, Zn) - с помощью портативного рентгено-флуоресцентного анализатора (Olympus Vanta C, США) и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES, Agilent 5110, USA). В почвоподобных материалах общее содержание Ni, Zn, Pb, Cd измеряли флуоресцентной спектроскопией (Spectroscan Max-GVM, Россия). В почве разных функциональных зон Москвы содержание Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, As, Cr, Mn определяли атомно-адсорбционной спектрометрией, Hg - RA-915 анализатор с атомизированным распылением RP-91C, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой. В почве Лесной опытной дачи (ТСХА) содержание Pb, Cu, Ni, Zn, Cd определяли X-ray флуоресцентным анализатором (TEFA-6 W Orteke company, USA), их обменные формы - извлекали из почвы раствором 1N $Ca(NO_3)_2$, доступные - CH_3COONH_4 (pH 4.8), потенциально доступные - 1N HCl и труднодоступные - 6N HCl и определяли атомно-адсорбционным спектрофотометром Perkin-Elmer, AAS450/RS-5100 (Зырин и др., 1985). Обменные формы металлов определяли и в 0.01 M растворе KNO_3 . Общее содержание Cu, Pb и Zn в почвах Чили и биоматериалах

определяли атомно-адсорбционной спектроскопией (AAS; GBC, SensAA, Braeside, Victoria, Australia), As - атомно-адсорбционным спектрофотометром (AAS, Thermo iCE 3000, USA), сопряженным с гибридным парогенератором (model VP100).

Значение рН почвы измеряли в водной суспензии рН-метром «Эксперт-рН» и Basic Meter РВ-11 (Германия).

Множественное загрязнение почвы металлами оценено интегральными индексами: Zc (МУ-2.1.7.730-99, 2013), $PI_{Nemerow}$ pollution index (Cheng et al. 2007; Kowalska et al., 2016), PERI - экологический риск (Lim et al. 2008; Weissmannova, Pavlovsky, 2017).

1) $Zc (\leq 7 \text{ ТМ}) = \sum K_{Ci} \cdot (n-1)$, где K_{Ci} , коэффициент концентрации i -ого ТМ; n , количество ТМ ($Zc < 16$ – допустимое загрязнение, $Zc > 128$ - особо опасное);

$K_{Ci} = C_i / C_b$, где C_i , актуальное содержание i -ого ТМ в почве, мг кг⁻¹; C_b , фоновое содержание i -ого ТМ в почве, мг кг⁻¹.

В суглинистой и песчаной Retisols фоновое содержание (мг кг⁻¹) составляет для Ni (6), Cu (8), Zn (28), Pb (6), Cd (0.05), As (1.5), Mn (1500), Hg (0.05); в суглинистой и глинистой - Ni (20), Cu (15), Zn (45), Pb (15), Cd (0.12), As (12.2), Mn (1500), Hg (0.1) (СП 11-102-97, 1997).

$$2) PI_{Nemerow} = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n PI\right)^2 + PI_{max}^2}{n}}, \quad \text{где}$$

PI , единый индекс загрязнения отдельными ТМ; PI_{max} , максимальное значение PI для всех ТМ; n , количество ТМ.

Загрязнение: $PI_{Nemerow} \leq 0.7$, чистое; 0.7-1, предупреждающее; 1-2, слабое; 2-3, умеренное; ≥ 3 , сильное.

$$PI = \frac{C_i}{B}, \quad \text{где}$$

C_i , актуальное содержание i -ого ТМ в почве, мг кг⁻¹; B , геохимическое фоновое содержание Ni (29), Cu (38.9), Zn (70), Pb (27), Cd (0.41), As (0.67), Mn (488), Hg (0.07) (Kabata-Pendias, Pendias, 2011; Kowalska et al., 2016).

$PI \leq 1$ - слабое загрязнение, 1-3 – умеренное; ≥ 3 – сильное.

Сумма индекса загрязнения (PI_{sum}) и интегрированного порогового индекса загрязнения (IPI) рассчитано как среднее PI для 8-ми ТМ. $IPI \leq 1$, низкое; $1 < IPI < 2$, умеренное; $IPI \geq 2$, сильное загрязнение.

3) PERI или RI: E_r^i , единый индекс экологического риска; T_r^i , фактор токсического отклика на конкретный металл (Hakanson, 1980) и PI (Kowalska et al., 2018).

$$PERI = \sum_{i=1}^n E_r^i; \quad E_r^i = T_r^i * PI, \text{ где}$$

T_r^i (мг кг⁻¹) для Ni (5), Cu (5), Zn (1), Pb (5), Cd (30), As (10), Mn (1), Hg (40) (Hakanson, 1980).

PERI <150, низкий риск; 150-300, умеренный; 300-600, высокий; >600), очень высокий.

Индекс загрязнения металлами дерново-подзолистой почвы (близ Екатеринбурга) рассчитывали по формуле (Воробейчик, Позолотина, 2003): $PI_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left(\frac{C_{ij}}{C_{jb}} \right)$, где PI_i , индекс загрязнения в i -ой точке; C_{ij} , концентрация j -ого элемента в i -ой точке; C_{jb} , средняя концентрация j -ого элемента на расстоянии 33 км от завода; n , число анализируемых элементов (Cu, Cd, Pb, Zn, $n=4$). PI_i – это коэффициент, на который увеличивается в среднем загрязнение всех металлов по сравнению с фоном; «общий» индекс рассчитывают для общего содержания металлов, «обменный» - для обменных форм.

Эффективные концентрации (EC_x) металлов, снижающие на 10, 25 и 50% биологический показатель, рассчитывали с помощью программы (Toxicity Relationship Analysis Program, TRAP, version 1.22, US EPA, 2013).

Суточную дозу потребления металлов с пищей (CDI , мг кг⁻¹ сут⁻¹) рассчитывали по уравнению (US EPA, 1989): $CDI = C \times IR \times EF \times ED / BW \times AT$, где IR , скорость поступления почвы (20 и 50 мг сут⁻¹ для взрослых и для детей), EF , частота экспозиции (350 сут. год⁻¹); ED , продолжительность экспозиции (30 и 6 лет для взрослых и детей); BW , вес (70 и 15 кг для взрослых и детей); AT , среднее время (10950 и 2190 сут., для взрослых и детей).

Коэффициент опасности (HQ) неканцерогенного риска = CDI / RfD , где RfD , референсная доза ($HQ < 1$, риска нет). Канцерогенный риск (As) = $CDI \times SF$, где SF , коэффициент наклона (1.5 мг кг⁻¹ сут⁻¹, US EPA, 1989).

Потенциальный экологический риск металлов оценивают по их общему содержанию в верхнем слое почвы (Hakanson, 1980): $RI = \sum_{i=1}^n E_r^i$; $E_r^i = T_r^i \left(\frac{C_s^i}{C_n^i} \right)$, где RI , сумма рисков от всех металлов; E_i , индекс риска одного; T_i , коэффициент токсического действия металла; C_s^i , содержание металла в верхнем слое почвы; C_n^i , содержание в фоновой почве. $RI < 50$, 50-100, >100 - низкий, средний и высокий риски (Hakanson, 1980; Nkansah et al., 2017).

в) биологические

микробиологические:

В образцах оценивали микробное дыхание (MD) по скорости образования CO_2 за 24 ч инкубации при 22°C (ISO 16072, 2002; Ananyeva et al., 2008), которое измеряли на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности (KrystaLLyuks 4000 M, Йошкар-Ола, Россия). Содержание углерода микробной биомассы (MBC или $C_{мик}$) измеряли методом субстрат-индуцированного дыхания ($СИД$), который основан на регистрации наибольшей

начальной микробной продукции CO₂ после внесения глюкозы (Anderson, Domsch, 1978; Ananyeva et al., 2008). МВС (мкг С г⁻¹) = СИД (мкл CO₂ г⁻¹ ч⁻¹)×40.04+0.37 (Anderson, Domsch, 1978). Рассчитывали отношение МВС:С и удельного микробного дыхания (qCO₂) - МД:МВС (Joergensen, Emmerling, 2006).

Содержание С_{мик}, N_{мик} и Р_{мик} почвы определяли методом фумигации-экстракции (ISO 14240-2, 1997; Kouno et al., 1995; Yevdokimov et al., 2016) и рассчитывали их долю в общем содержании этих элементов в почве (С_{мик}:С, N_{мик}:N, Р_{мик}:Р, %). Численность аммонифицирующих бактерий определяли на мясо-пептонном агаре, потребляющих минеральный азот - на крахмало-аммиачном (Звягинцев, 1991), азотфиксирующую активность почвы - с использованием ацетилена и газового хроматографа Chrome-4, эмиссию CO₂ с поверхности почвы - газоанализатором LiCor 820. Микроскопические грибы, утилизирующие целлюлозу и углеводы, выращивали на средах Гетчинсона и Чапека соответственно, их род и вид идентифицировали согласно определителю (Seifert, 2008), потенциально патогенные грибы идентифицировали согласно атласу их клинических видов (de Hoog et al., 2019).

Физиологический профиль микробного сообщества почвы измеряли техникой MicroRespTM (Moscatelli et al., 2018) и детектировали его дыхательный отклик на внесение С-содержащих субстратов адсорбцией CO₂ индикаторным гелем (микропланшетный спектрофотометр FilterMax F5, USA) при длине волны 595 нм и выражали в мкг С г⁻¹ ч⁻¹. Микробное функциональное разнообразие оценивали индексом Шеннона: $H' = -\sum p_i \times \ln p_i$ (Shannon, Weaver, 1964), где p_i, отношение отклика CO₂ на внесение одного С-субстрата к сумме таковых всех изученных субстратов.

растительные:

В городских лесопарках и фоновых лесах оценивали фитоценоотические показатели (сомкнутость крон деревьев и кустарников, проективное покрытие травяного яруса и растительного опада, %), доминирующие виды деревьев и травяного яруса. В экспериментах по изучению фитотоксичности почв оценивали показатели роста (биомасса, длина проростков, корней) и содержание металлов в горчице белой (*Sinapis alba* L.) и пастбищного райграса (*Lolium perenne* L.).

з) картографические:

Для оценки изменений землепользования (Новая Москва) применили метод ретроспективного анализа (Feranec et al., 2007), позволяющий создавать карты раннего периода (1981 г.) на основе нового (2016 г.) с использованием программного обеспечения QGIS 2.14 (www.qgis.com). Почвенные карты городского парка им. А. Боровика созданы в программном обеспечении QGIS (<http://www.qgis.org>) IDW с коэффициентом расстояния, равным 2 (Hengl et al., 2007; Ahmed et al., 2017). Для цифрового картографирования почв

Москвы по загрязнению тяжелыми металлами использован метод обратного взвешивания расстояний (Inverse Distance Weighting, IDW) со степенью 2 (Ahmed et al., 2017). Карта интегрального индекса загрязнения почвы Москвы металлами созданы с использованием программы Raster Calculator plugin. Пространственное содержание металлов в почве Чили обработаны с использованием программы ArcGIS 10.5 software, преобразовывали опцией “Explore Data” и “Geostatistical Analyst” для ArcMap.

д) статистические:

Физические и химические показатели почв оценены в двух повторностях, микробиологические – в трех, их рассчитывали на сухой вес (105°C, 8 ч) и выражали как среднее \pm стандартное отклонение (SD). Пространственное варьирование показателей оценивали коэффициентом вариации ($KB=SD/среднее \times 100\%$). Значимость различий экспериментальных данных оценивали критерием Стьюдента в модификации Уэлча (t-критерий Уэлча). Для обобщения и визуализации пространственного варьирования данных выполнен анализ главных компонент с предварительной подготовкой - нормирование (логарифмирование) и центрирование. Выполняли и анализ простой линейной регрессии с учетом нормального распределения (логарифмирования) данных. Достоверность различия экспериментальных данных между изучаемыми типами землепользования проверяли с помощью однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) и теста множественных сравнений Тьюки. Значимые различия в микробных и химических свойствах между двумя группами были проверены с помощью двух независимых выборок t-критерия, их взаимосвязь - коэффициентом корреляции Спирмена.

Анализ избыточности (Redundancy analysis, RDA) использовали для оценки взаимосвязи между составом грибного сообщества в исследуемых материалах и значением их pH, а также содержанием C, N и Ni, Zn, Pb, Cd.

Статистический анализ данных и их визуализация выполнены в программах RStudio (TeamCore, 2018), R 4.0.4 (R Core Team 2020), R 3.4.3 (R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria; <https://www.R-project.org/>) и ggplot2 package (Wickham, 2016).

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на российских и международных научных конференциях: Глобализация и ландшафтная архитектура: перспективы для образования и практики (Санкт-Петербург, 2007); Актуальные проблемы современного аграрного производства» (Москва, 2008); Megacities 2050: environmental consequences of urbanization in Europe (Москва, 2016), SUITMA 9 (Москва, 2017); Зеленая инфраструктура городской среды: современное состояние и перспективы развития (Воронеж, 2017); Green infrastructure: nature based solutions for sustainable and resilient cities (Italy, Orvieto, 2017);

Smart and sustainable cities conference (Москва, 2018; online - Москва, 2020; 2022); Urban soils symposium (USA, New York, 2017; 2018; 2019; 2020; 2021); Экологическая конференция Департамента природопользования и охраны окружающей среды города Москвы (Москва, 2022); 14-й Международный форум «Экология» (Программа Правительства Москвы в лице Департамента природопользования и охраны окружающей среды «Единство национальных и региональных приоритетов в сфере экологии и климата», Москва, 2023).

Публикации по теме диссертации

Основное содержание и положения диссертации отражены в 75 научных публикациях, из них 36 - в журналах Scopus/WoS (из них 9 - в Q1, 16 - Q2), 8 - монографий (или глав в монографиях), 14 - в изданиях, рекомендуемых ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов, списка литературы, включающего 677 наименований, из которых 555 - на иностранных языках. Работа изложена на 279 страницах машинописного текста, содержит 76 рисунков, 69 таблиц.

Глава 1. Экологические особенности почв мегаполиса

Урбанизация является основным трендом изменения современного землепользования, имеющего важные последствия для окружающей среды и общества. Считают, что более половины населения земного шара в настоящее время живет в городах, а к 2050 году оно вырастет до 70% (Seto et al., 2012; FAO, 2013). Такая тенденция генерирует определенное научное беспокойство, связанное с оценкой и пониманием вопросов перенаселения и ростом урбанизации (Buhaug, Urdal, 2013). Последствия урбанизации на окружающую среду могут быть связаны с изменением потоков энергии, растительности и почвенного покрова (Svirejeva-Nopkins et al., 2004; Pickett et al., 2011). Городские экосистемы подвержены различным антропогенным нарушениям, включая загрязнение воздуха и воды, потерю биоразнообразия и деградацию почв (Строганова и др., 1997; McKinney, 2006; Walsh et al., 2007). Негативные изменения окружающей среды увеличивают риски заболевания и смертности, снижения уровня рождаемости и в целом качества жизни человека.

Исторически урбанизация изучалась в основном как потенциальная угроза окружающей среде, приводящая к деградации почвы, воды, атмосферы, лесов и утрате биоразнообразия. Неблагоприятное экологическое состояние городской среды было уже документально подтверждено к середине 20-го века (Строганова и др., 1997; McKinney, 2006). Отмечено, что сложившаяся городская экосистема сильно отличается от природной или сельскохозяйственной экосистемы. Городские экосистемы характеризуются антропогенно измененными и часто искусственными ландшафтами со значительными антропогенными нарушениями (например, загрязнением окружающей среды, уплотнением почвы, размещением отходов). Города, как правило, потребляют гораздо больше энергии, чем они обычно производят, что приводит, в свою очередь, к избытку тепла, выбросу загрязняющих веществ (переносимых по воздуху и воде) и парниковых газов. С продолжающимся ростом городского населения во всем мире исследователи стали развивать новые концепции, сфокусированные, например, на развитие «устойчивых городов». Концепция городской устойчивости привела к проектированию модельных или идеальных городов, например, «свободных от выбросов» (Pickett et al., 2008) или «климатически адаптированных» (Raciti et al., 2011), которые рассматриваются как источник уникальных природных и специфических ресурсов, а отнюдь - не экологической угрозой.

Городские почвы, по формирующим условиям и их свойствам, принципиально отличаются от природных и сельскохозяйственных почв, а их экологические функции и услуги остаются плохо изученными (Васенев и др., 2012). В последнее время возросло внимание и интерес к пониманию способности городских почв поддерживать определенные экологические функции и экосистемные услуги (Pickett et al., 2011; Raciti et al., 2011; Vasenev

et al., 2013). К тому же в настоящее время городские почвы сталкиваются с парадоксом, когда, с одной стороны, они имеют наибольшую ценность для развития, а с другой - почти полностью игнорируются в отношении экосистемных услуг, которые они могут предоставить или обеспечить (Morel et al., 2015).

Поддержание качества воздуха, секвестрация углерода, смягчение последствий глобального потепления и изменения климата за счет сокращения выбросов парниковых газов являются ключевыми функциями, обеспечиваемыми городскими экосистемами. Следовательно, городские почвы играют ключевую роль в регулировании здоровья городских экосистем. Устойчивое городское развитие требует интеграции инновационных зеленых технологий и природоохранных решений в управление городским хозяйством, что возможно только при сотрудничестве и участии всех заинтересованных сторон, включая ученых, ландшафтных дизайнеров, инженеров-строителей, политиков и всех граждан. Поэтому, почвы городов являются важным объектом исследования двух наук – почвоведения и экологии в самом широком смысле их существования и понимания.

1.1. Почва городского лесопарка как «зеркало» антропогенного воздействия

Городская почва подвержена постоянному прямому и непрямому антропогенному влиянию. Прямое влияние включает запечатывание почвы, уплотнение, загрязнение и засоление (Craul, 1992; Burghardt, 1994; Строганова и др., 1998). Непрямое антропогенное влияние связано с изменением факторов почвообразования и функционирования почвы в городах (Прокофьева, Строганова, 2004; Pickett et al., 2011; Васенев и др., 2012). Так, например, климатические факторы формирования почвы городов изменяются под влиянием «острова тепла» (Landsberg, 1981; Oke, 1973; 1987), что, в свою очередь, может способствовать увеличению скорости минерализации почвенного органического вещества посредством усиления микробиологической активности, а значит – и увеличения дыхания почвы (Kaue et al., 2005). Интродуцированная растительность в городе, включая декоративные деревья, кустарники, газоны, цветники, может также способствовать изменению потоков углерода, воды и питательных элементов по сравнению с естественными аналогами (Zircle et al., 2011; Vasenev et al., 2015). Рельеф - еще один фактор почвообразования, подверженный изменениям в результате выравнивания почвенной поверхности и накопления в ней техногенных отложений (Alexandrovskiy et al., 1998; Vasenev et al., 2013). Подстилающие породы для формирования городских почв могут быть естественными и техногенными, городские почвы, к тому же, могут включать культурные слои и даже их погребенные естественные горизонты. Подстилающие породы городских почв имеют различный химический состав, включающий токсичные вещества, сточные

воды, промышленные и коммунальные отходы (Прокофьева и др., 2007; Долгих, Александровский, 2010).

Поэтому, свойства и функции городских почв, а также протекающие в них процессы, существенно отличаются от естественных аналогов. Городские почвы можно характеризовать следующими свойствами (Lorenz, Lal, 2009; 2015; Prokof'eva et al., 2013; Vasenev et al., 2015): 1) увеличение мощности верхних слоев и преимущественно «синлитогенный» процесс их формирования; 2) короткий период образования почвы в результате примитивных стадий педогенеза, типичного в основном для ее верхних горизонтов; 3) специфические химические свойства из-за осаждения пыли и антропогенных включений, способствующих повышению рН, загрязнению тяжелыми металлами и обогащению карбонатами; 4) изменение физических свойств (увеличение плотности и содержания камней) и 5) специфическое микробное сообщество в терминах биоразнообразия и его общей биомассы, высокой пространственной и временной вариабельности (Vasenev et al., 2013 b; 2014). Можно также констатировать, что пространственная неоднородность и сложность городских почв с точки зрения строения их профиля, морфологических, химических и биологических характеристик затрудняют в целом оценку их качества.

«Качество» и «здоровье» городских почв

Качество почвы рассматривают исторически через ее агрономические свойства, такие как рН, содержание питательных элементов и плотность (Bastida et al., 2008). Например, снижение запасов органического вещества в почве традиционно используют как базовый индикатор ее деградации (Nortcliff, 2002; Mairura et al., 2007). Отдельные агрохимические показатели почвы часто включают в интегральные индексы (Bastida et al., 2008). Так, например, «почвенный экологический индекс» отражает различные климатические характеристики и показатели почвенного плодородия (Карманов и др., 2002; Савич и др., 2003). «Агроэкологический индекс» описывает взаимосвязь между продуктивностью почвы и ее свойствами (химические и физические), который затем сравнивают с таковыми естественного зонального аналога (Васенев, Букреев, 1994). Следует отметить, что агрохимические индикаторы для оценки качества пахотных почв (например, почвенное плодородие) слабо применимы к городским, которые, в свою очередь, «ориентированы» на экологические функции (например, очистка стоков и контроль качества воздуха). Так, индикаторы качества почвы, основанные на сравнении содержания поллютантов с их допустимо-ориентировочными концентрациями, широко используются для ее оценки в городе. Такое сравнение позволяет исключить возможный негативный эффект загрязнителей городских почв на здоровье человека. Так, например, в России и бывших союзных республиках используют показатель максимально разрешенной концентрации (МПК)

поллютантов в почве (ГН-2.1.7.2041-06, 2006 а). Имеется и показатель допустимой разрешенной концентрации (ДРК) поллютантов в почвах, основанный на различие их буферной способности (ГН-2.1.7.2511-09, 2006 б).

Химические индикаторы качества почвы иногда критикуют за слабую связь с ее живой фазой. Биологические показатели для оценки качества почвы очень широко используются, поскольку они наиболее тесно связаны со многими почвенными процессами и функциями, а также весьма чувствительны к антропогенным воздействиям (Nortcliff, 2002; Гавриленко и др., 2011; Васенев и др., 2012; Creamer et al., 2014). Значимость биологических свойств почвы как более чувствительных и информативных индикаторов ее качества тесно сопряжено с концепцией «здоровья почвы» (Karlen et al., 1994, 1997; Trasar-Cepeda et al., 1998; Gil-Sotres et al., 2005). Термин и показатели здоровья почвы широко используют в почвенном мониторинге стран Европы, США и России, однако набор используемых индикаторов может различаться в зависимости от страны и проектов (Hoper, 1999; Stenberg, 1999; Sparling et al., 2004). Например, определение микробиологической активности почвы (содержание микробной биомассы, микробное дыхание) рекомендовано министерством охраны окружающей среды и природных ресурсов России для оценки ее экологического статуса и идентификации зон бедствия (Виноградов и др., 1993). Величина микробной биомассы почвы, определяемая методом субстрат-индуцированного дыхания, скорость микробного или базального дыхания, а также содержание почвенных ферментов широко используются, например, в практике почвенного мониторинга Германии и Чехии (Hoper, Kleefisch, 2001; Dilly, 2001). Такие показатели, как содержание микробной биомассы, определяемой методом фумигации-экстракции, ферменты, скорость базального дыхания, интенсивность минерализации азота и плотность населения дождевых червей весьма значимы для оценки здоровья почвы в Швейцарии (Maurer-Troxler, 1999; Mader et al., 2001).

Набор биологических индикаторов качества почвы варьирует от весьма простых и надежных, например, содержание углерода микробной биомассы (Wardle, 1992; Nannipieri et al., 2002; Ananyeva et al., 2008) или микробного дыхания (Ананьева, 2003; Castaldi et al., 2004; Васенев и др., 2012) до более сложных, например, - генетического профиля почвенных микроорганизмов (Ritz et al., 2009). Почвенное микробное сообщество вносит большой вклад в биоразнообразие наземной экосистемы и служит огромным резервуаром разных генов (Andrews et al., 2004; Blum, 2005; Добровольский, Никитин, 2012). Связь между содержанием микробной биомассы и микробным дыханием индицируется микробным метаболическим коэффициентом (qCO_2), который широко используется как ревалентный индикатор состояния микробного сообщества почвы и нарушения в экосистеме (Anderson, Domsch, 1998; Dilly et al., 2003; Bastida et al., 2006). Другие биологические показатели качества и здоровья почвы связаны с применением биотестирования и биодиагностики, для которых

используют разные почвенные организмы, растительные или животные тест-объекты.

Мониторинг и оценка «здоровья» почвы в городском лесопарке

Антропогенные нарушения влияют на здоровье почвы, поэтому сравнительный анализ ее показателей проводят в разных функциональных зонах города (промышленная, селитебная и рекреационная). Отмечают, что почвы парков и других зеленых зон города, которые используются для рекреационных целей, подвергаются существенному влиянию человека (Cheng et al., 2015), а рост городского населения увеличивает рекреационную нагрузку на эту городскую инфраструктуру. Поэтому сохранению и оптимизации функционирования зеленых насаждений в городской среде уделяют особое внимание и повышенный научный интерес. Городские зеленые зоны, включая городские леса, парки и другие зеленые «островки», выполняют важные экологические функции и экосистемные сервисы. Поэтому оценка здоровья почвы зеленых зон города является важной частью мониторинга его состояния.

Городской лес является специфической квази-естественной экосистемой, которая характеризуется многими свойствами зональной почвы и растительности, но в тоже время, подвержена антропогенным воздействиям. Городские леса ответственны за многие экосистемные сервисы в городе, включающие продукцию растительной биомассы, сохранность биоразнообразия, поддержания качества почвы и чистоты воздуха, и смягчения климатических изменений (МА, 2003; ТЕЕВ, 2010). Эти экосистемные сервисы чрезвычайно важны для городской среды, а некоторые из них - уникальны, потому что не могут быть обеспечены другими городскими ландшафтами (Gómez-Baggethun, Barton, 2013). Большинство из перечисленных экосистемных сервисов прямо или косвенно связано с функционированием городских лесных почв. Свойства и функции почвы городских лесов рассматривают обычно как ненарушенный фон (стандарт) по сравнению с таковыми других функциональных зон города (Иващенко и др., 2014). В то же время, почвы городских лесов более устойчивы к антропогенным нагрузкам по сравнению с искусственно созданными ландшафтами (Смагин, 2012; Сморкалов, Воробейчик, 2015). Поэтому важно изучать и понимать ключевые факторы, влияющие на формирование и устойчивость древесной растительности в городских экосистемах, чтобы развивать эко-технологические подходы для смягчения негативного антропогенного влияния на них. Отсюда, современное, в том числе и длительное, изучение и мониторинг лесной и лесопарковой экосистем в городе чрезвычайно важно. Изучение почв городского леса важно также для понимания возможного влияния урбанизации на их здоровье. Известно, что различные почвенные характеристики (показатели) могут быть связаны с антропогенными и естественными почвообразующими факторами (Poeyat et al., 2009). Так, в пределах мегаполиса естественные почвы (не

измененные физически и морфологически) можно диагностировать в основном в пригороде и прилегающей сельской местности (Effland, Pouyat, 1997). Однако эти неизменные почвы могут подвергаться воздействию и других факторов окружающей среды, например, изменению землепользования (Pouyat et al., 2008; Carreiro et al., 2009).

Поэтому наше исследование связано с оценкой влияния антропогенной нагрузки на свойства, функции и здоровье почвы городского леса для понимания методологии ее мониторинга и поиска интегрального показателя здоровья. Объект исследования – уникальная территория лесной опытной станции (дачи, ЛОД, возраст - более 150 лет), которая в настоящее время находится в окружении плотной жилой застройки мегаполиса. Следует отметить, что столетие назад территория ЛОД находилась почти в 15 км от города, а в настоящее время – продвинулась вглубь города более чем на 10 км. Экспериментальные данные, полученные на протяжении нескольких десятилетий, обеспечивают уникальную возможность проанализировать и оценить антропогенное влияние на «здоровье» почвы городского леса.

1.1.1. Лесная опытная дача (ЛОД) российского государственного аграрного университета – Московской сельскохозяйственной академии (РГАУ-МСХА) – как объект длительного взаимодействия лесной экосистемы и города

ЛОД - уникальный лесной массив (площадь 248.7 га, 55°50' с.ш. и 37°14' в.д.), расположен на северо-западе Москвы и является своеобразной рекреационной и научной территорией (рис. 1 А, В) (Наумов, Поляков, 2009). ЛОД имеет форму прямоугольника (2.8×1.6 км), на севере которого находятся Плодовая и Овощная станции МСХА, большой пруд и парк, востоке - поля фермы и жилые дома, западе - новостройки многоэтажных зданий, завод металлических изделий и линия железной дороги (Москва — Рига), юге – новостройки. Протяженность границ ЛОД составляет 8.3 км, из них более половины – рядом с инфраструктурой большого города.

Растительность ЛОД разнообразна по составу и строению древесных насаждений (возраст ≥ 100 лет), соответствует подзоне смешанных хвойно-широколиственных лесов (сложные сосновые леса с примесью дуба, липы, клена), является своеобразной «научной лабораторией и сокровищницей знаний» (Нестеров, 1935; Тимофеев, 1954). Более 100 лет назад на территории ЛОД были заложены пробные площади для регулярных таксационных исследований (Турский, 1993), что позволяет считать этот объект и в настоящее время уникальным. Древесные насаждения ЛОД выполняют эффективную мелиоративную и озеленительную роль, являются природной лабораторией и живым музеем. В 1940 г. территория ЛОД была объявлена заповедником, а в настоящее время она имеет статус особо охраняемой природной территории Москвы (Наумов, 2009).



Рис. 1. Расположение Лесной Опытной Дачи на территории Москвы: северный административный округ (А), окружение жилой застройкой (В)

Древесные насаждения (лес) ЛОД занимают почти 235 га (91%), без леса – 22 га (9%), дороги и просеки – около 10 га. На протяжении почти века среди древесных насаждений ЛОД преобладали хвойные, однако к 1962 г. их площадь сократилась до 51%. В настоящее время среди древесных насаждений преобладают сосна (34%), дуб (27%) и минорные компоненты (береза, лиственница и липа - 21, 14 и 2% соответственно). Хвойные породы (сосна, лиственница, ель) занимают 48% площади леса, широколиственные – 30%. Средний возраст древесных насаждений ЛОД составляет 81 год, сосновых, дубовых и березовых – 100, 86 и 57 лет соответственно. Во втором ярусе леса присутствуют клен остролистный (48%), лиственница (29%), дуб (16), береза, вяз и ясень, травяной покров – более 80-ти видов цветковых растений, в том числе луговые и сорные (Мосина и др., 2014).

Территория ЛОД находится в умеренно-континентальном климате, среднее количество осадков – 551 мм год⁻¹ (наблюдения за 1879-1962 гг.), причем их наибольшее количество выпадает в июле-августе, наименьшее – январе-феврале. Осадки в виде снега составляют в среднем 24% их годового количества, снежный покров в поле и лесу (высота примерно 50 см) сохраняется в среднем 139 и 181 суток соответственно. Средняя годовая температура воздуха - 3.8°C, влажность – 79% (66 и 87% в мае и ноябре-декабре соответственно) (Наумов, 2009).

Территория ЛОД расположена в южной части склона Клинско-Дмитровской гряды и

представляет собой моренную (холмистую) равнину, которая, в свою очередь, является водоразделом между реками Москва и Яуза. Территория сложена четвертичными породами (морена), под которыми залегают юрские глины (мощность 20-22 м). На территории ЛОД (вершина моренного холма и слабопологого склона - моренный суглинок) диагностирована дерново-среднеподзолистая почва (Eutric Podzoluvisols), которая занимает почти 70% ее общей площади, встречаются и дерново- слабо- и среднеподзолистая почва (моренный песок и супесь, 25%), в понижении и нижней части основного склона – дерново- средне- и сильноподзолистая преимущественно слабо- и средне-дерновая глееватая на суглинке (5%).

Дизайн экспериментов

Наше исследование сфокусировано на оценке влияния городской среды (уплотнение почвы, ее загрязнение тяжелыми металлами) на свойства и здоровье почвы ЛОД. Были выбраны экспериментальные площадки (50×100 м²) разных древесных насаждений, локализованных вблизи (~75 м) и вдали (~500 м) от городской инфраструктуры Москвы (табл. 1). Территорию ЛОД вблизи городской инфраструктуры посещают ≥3000 человек в день (высокая антропогенная нагрузка), вдали - ≤3000 (низкая). Были выбраны и две экспериментальные площадки в Краснополянском и Истринском лесничествах (север и северо-запад Московской области), которые удалены от промышленных объектов и автомагистралей и, тем самым, могут служить контрольными вариантами. В табл. 1 приведен основной состав древесных насаждений, их доминантов и показатели состояния, включая высоту и диаметр стволов. Почва всех экспериментальных площадок кислая (рН_{KCl} 4.0-4.25), с разным содержанием общего азота (0.14-0.25%) и C_{орг} (2.35-8.85%) (Мосина и др., 2014, детальное описание). В пяти точках (n=5, центр и углы) каждой площадки отбирали почвенные образцы из верхнего 10 см минерального слоя и других генетических горизонтов почвенного профиля. На экспериментальных площадках было выбрано от 5 до 7 деревьев, по периметру выступа верхних ветвей которых также отбирали образцы (в 7–10 точках, уменьшение анизотропии фитогенного поля). Затем образцы указанных слоев почвы для каждой площадки смешивали (усредненный образец) и использовали для дальнейших анализов.

Физические, химические и биологические свойства почвы

Плотность почвы рассчитывали с использованием весового метода (Шейн и др., 2000), гранулометрический состав - оценивали в полевых условиях визуально (FAO, 2006). Содержание тяжелых металлов (ТМ) в почве определяли с использованием X-ray флуоресцентного анализатора (модель TEFA-6 W Orteke company, USA), их подвижных форм - атомно-адсорбционного спектрофотометра (Perkin-Elmer, model AAS450/RS-5100, air-

acetylene flame type) (Зырин, 1979). Для определения токсичности ТМ для растений (подвижность ТМ) использовали их последовательное химическое выщелачивание. Обменные (подвижные) формы ТМ извлекали из почвы раствором 1N Ca(NO₃)₂, доступные - CH₃COONH₄ (pH 4.8), потенциально доступные - 1N HCl и труднодоступные - 6N HCl. Содержание фосфора в почве измеряли по методу Масловой, алюминия – согласно Соколову (Воробьева, 1998). Азотфиксирующую способность почвы определяли с использованием ацетилена и газового хроматографа Chrome-4. Эмиссию CO₂ с поверхности почвы определяли с помощью газоанализатора LiCor820. Численность аммонифицирующих бактерий подсчитывали на мясо-пептонном агаре (pH 7.0-7.2), микроорганизмов потребляющие минеральный азот - на крахмало-аммиачном агаре (pH 7.2-7.4) (Звягинцев, 1991). Экспериментальные результаты выражены как среднее ± стандартное отклонение. Биологические показатели почвы характеризовали ее качество или «здоровье», физические (плотность) и химические (содержание ТМ) - антропогенное влияние.

1.1.2. Тяжелые металлы в почве ЛОД

Показано, что почвы лесопарков вдоль градиента город-пригород подвергаются различным влияниям (Pouyat et al., 2010), которое в большей степени характерно для близких к городу ареалов. Показано, что в атмосферных выпадениях на почву лесопарков присутствуют ТМ, разные органические веществ и кислые соединения. И если изучению вопросов аккумуляции ТМ в почве разных экосистем посвящено много исследований (Ciarkowska, Gambuś, 2005; Kobierski, Dąbkowska-Naskręt, 2012; Inboonchuay et al., 2016), то для городских лесопарков такая информация ограничена. Так, например, наличие свинца (Pb) в городской среде вызывает особую озабоченность из-за его токсического и нейротоксического воздействия (Ryan et al., 2004). Интересно отметить, что в начале прошлого века (1909-1910 гг.) содержание Pb в почве Москвы составляло 6 мг кг⁻¹, а к концу века оно увеличилась более чем в 20 раз (Мосина, Довлетярова и др., 2014). Почва является активным поглотителем и аккумулятором ТМ. Подсчитано, что «вынос» Pb из почвы занимает от 740 до 5900 лет, Zn – 70-510, Cd – 13-1100, Cu – 31-1500 лет (Мосина, Довлетярова и др., 2014). Накопление в почвах ТМ нарушает нормальное функционирование окружающей среды, что представляет серьезную угрозу для организмов, в том числе и человека (Wong et al., 2006).

Табл. 1. Локализация, состав древесных насаждений, их высота (В) и диаметр (Д), физико-химические свойства дерново-подзолистой почвы (0-10 см) на территории Лесной Опытной Дачи (площадки 1-8) и фоновых участков Истринского и Краснополянского лесничества (№ 9 и 10)

П ^а (№ п/п)	Р ^б , м	ГС ^в	ПЛ ^г , г/см ³	Древесная растительность					С _{орг} , %	N _{общ} , %	рН _{ксл}
				Доминант (возраст, лет)	Состав ^д	В, м	Д, см	С ^е			
1	7.5	С	0.6-0.8	Сосна+Липа (80)	5С5Лп1Б	26	30	нд	2.09	0.16	4.10
2	20	С	0.6-0.8	Дуб (70-80)	5Д2Б1С	17	22	нд	2.36	0.19	4.25
3	75	С	1.4-1.8	Дуб (70-80)	7Д2Б1С	17	22	-	5.09	0.19	4.20
4	75	СП	1.4-1.8	Сосна+Береза (90-110)	5С5Б1Д	19	30	+	3.90	0.25	4.15
5	75	СП	1.4-1.8	Дуб (100-120)	9Д2Б1С	18	27	-	3.06	0.21	4.25
6	500	СП	0.6-0.8	Дуб (100-120)	6Д3Б1С	18	32	+	2.22	0.14	4.15
7	500	С	0.6-0.8	Дуб (70-80)	8Д1Б1С	23	35	+	2.72	0.16	4.20
8	500	СП	0.6-0.8	Сосна+Береза (90-110)	5С5Б3Д	24	32	++	2.56	0.15	4.00
9	5000	СП	0.6-0.8	Сосна+Береза (80)	5С3Б2Е	19	30	++	2.35	0.19	4.10
10	5000	СП	0.6-0.8	Дуб (80)	5Д2Б1Е1С	26	30	++	2.85	0.25	4.20

^а П, площадка; ^б Р, расстояние до жилой застройки; ^в ГС, грансостав: С, суглинистый, СП, супесчаный; ^г ПЛ, плотность почвы (0-10 см); ^д Д, дуб; С, сосна; Б, береза; Лп, Липа; ^е С, состояние: ++, здоровое; +, ослабленное; -, на грани распада; нд, нет данных

Верхний слой почвы городского леса

Информация о содержании и динамике ТМ в почве ЛОД практически отсутствовала. Поэтому наше исследование было нацелено, прежде всего, на ее получение и оценку изменения содержания ТМ в почве изучаемой локализации за вековой период, т.е. со времени образования ЛОД. Оказалось, что в начале прошлого столетия на экспериментальных (лесотаксационных) площадках ЛОД были отобраны образцы почвы, которые в настоящее время хранятся в Почвенно-агрономическом музее им. В.Р. Вильямса (Москва). Поэтому, в хранившихся и отобранных в современное время почвенных образцах было определено содержание наиболее распространенных ТМ. Оказалось, что содержание Pb, Zn и Cu в почве современных дубовых и хвойно-березовых древостоев составило в среднем 125, 145 и 92 мг кг⁻¹ соответственно, а в «старых» - в 23, 4 и 9 раза меньше соответственно (рис. 2). Кроме того следует отметить, что почти век назад в исследуемой почве содержание Pb, Cu и Zn было меньше их кларковых значений (Pb, Cu и Zn = 10, 50 и 20 мг кг⁻¹ соответственно), что в 1.5 и 2 раза меньше для Pb и Cu, но почти равно для Zn. Можно констатировать, что в современной почве наиболее существенно возросло содержание Pb (в 23 раза) по сравнению с его фоновым или «старым» значением. Следует отметить также, что современная и «старая» почвы были разной плотности (1.4-1.8 и 0.6-0.8 г см⁻³ соответственно, различие 1.8 раз). Следовательно, в современной уплотненной антропогенной нагрузкой почве лесопарка содержание Pb резко возрастает.

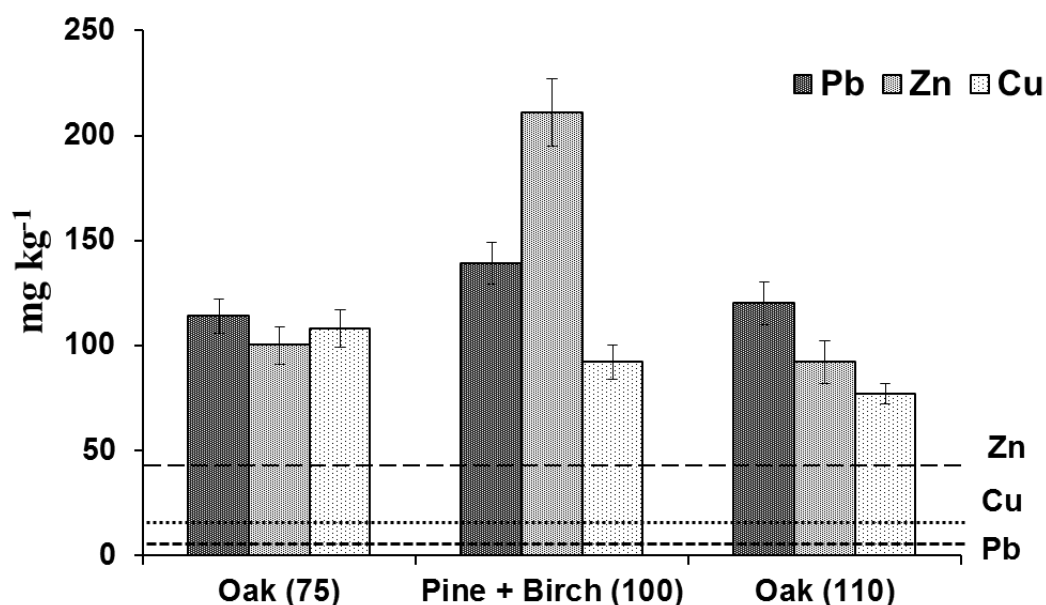


Рис. 2. Содержание свинца (Pb), цинка (Zn) и меди (Cu) в современной и «старой» (пунктирные линии, 1909-1910 гг.) дерново-подзолистой почве (0-10 см) ЛОД под дубовыми (oak) и сосново-березовыми (pine+birch) насаждениями (возраст, лет)

Существенное антропогенное влияние на химические свойства почвы ЛОД подтверждается анализом содержания ТМ в почве вдоль градиента город (лесопарк) – пригород (фон). Антропогенная нагрузка (разное расстояние от городских автомагистралей) оказывает огромное влияние на содержание ТМ в почве разных древостоев и их возраста. Оказалось, что в почве «старой» дубравы (возраст 110 лет) вдали от городских магистралей содержание Pb почти в 2 раза меньше, чем в таковом аналоге вблизи, а в «молодой» (75 лет) – меньше только на 25%. В почве сосново-березовых насаждений близки автодорог отмечено также увеличение содержания Pb (в среднем на 45%) по сравнению с таковыми вдали (рис. 3). Удаление от источника загрязнения (городские автодороги) способствовало снижению содержания Zn и Cu в почве изученных древостоев. И напротив, близость автодорог приводила к накоплению Zn и Cu в почве «старой» дубравы на 36% и почти в 7 раз соответственно, в молодой – на 14% и в 10 раз, а в сосняке с березой – более чем в 2 и 2.5 раза (рис. 4).

Таким образом, современная почва городского лесопарка характеризуется повышенным содержанием ТМ по сравнению с таковой почти вековой давности, что указывает на беспрецедентное накопление этих поллютантов в условиях урбанизации. Выявлено также, что факторы урбанизации (удаленность от городских автодорог, посещаемость рекреационной территории) вызывает еще большее «обогащение» городской почвы ТМ.

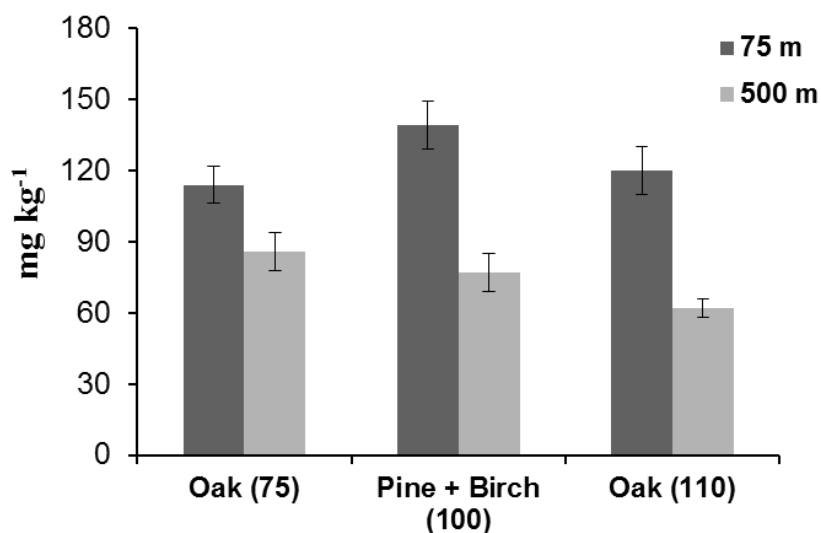


Рис. 3. Содержание свинца в дерново-подзолистой почве (0-10 см) ЛОД под дубовыми (oak) и сосново-березовыми (pine+birch) насаждениями (возраст, лет) вблизи (75 м) и вдали (500 м) от городских автомагистралей

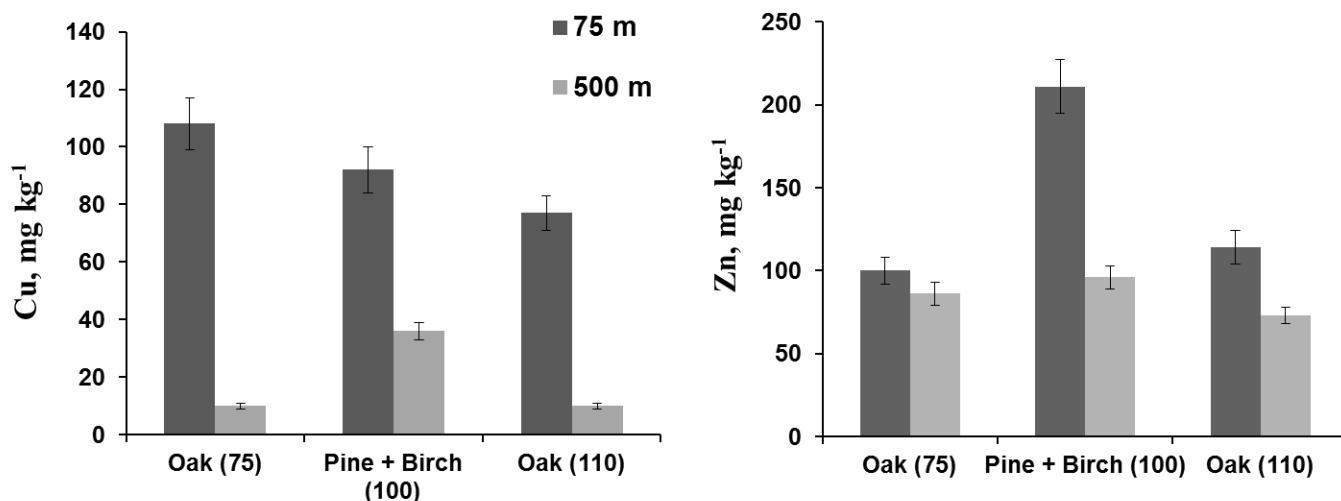


Рис. 4. Содержание меди (Cu) и цинка (Zn) в дерново-подзолистой почве (0-10 см) ЛОД под дубовыми (oak) и сосново-березовыми (pine+birch) насаждениями (возраст, лет) вблизи (75 м) и вдали (500 м) от городских автомагистралей

Тяжелые металлы в почвенном профиле городского леса

Считают, что накопление ТМ в почве ограничено ее верхними горизонтами (Andráš et al., 2012), однако ТМ обладают разной миграционной способностью в почве. Показано, что ртуть и цинк характеризуются наибольшей миграционной способностью по профилю почвы, свинец и кадмий - меньшей (Ciarkowska, Gambuś, 2005; Dovletyarova et al., 2016 a). Поэтому содержание Pb в верхних слоях почвы, как правило, выше такового в нижних, однако в сильно загрязненных этим металлом почвах его обнаруживают и на глубине 40 см (Saint-Laurent et al., 2010). Выявлено также, что высокое содержание органического вещества, нейтральное значение рН и оптимальные гидрологические условия сдерживают миграцию Pb из верхних почвенных горизонтов в нижние (Węgrzyn et al., 2016). К тому же известно, что комплексное соединение Pb с гуминовыми кислотами почвы примерно в 150 раз прочнее такового с кадмием (Hutton, 1987).

Большинство исследований о миграции ТМ по почвенному профилю связаны с городскими (селитебные и промышленные зоны) и сельскохозяйственными почвами, однако такой информация для городских лесопарков, в том числе и в пределах Москвы, практически нет. Известно, что древесная растительность, характеризующаяся сильной и глубокой корневой системой, способна переносить ТМ в более глубокие слои почвы, которые могут служить их депо на многие годы (Мосина и др., 2014). К тому же неоднородность почвенного профиля способствует изменению доступности ТМ для растений, повышая риск их попадания в пищевую цепочку человека (Martínez-Alcalá et al., 2009; Mao et al., 2014). Различный микро- и макроэлементный состав почвы может также влиять на поведение ТМ

(Cheng, 2003; Nicholls, Mal, 2003).

Свинец является одним из опасных ТМ для человека. Попадая в организм человека, Pb подавляет центральную нервную систему, функцию мозга, почек, мышц и отрицательно влияет на процессы кроветворения (Hutton, 1987; Ross, Ponirovskaya, 2000). Велика опасность Pb для пищевой цепи человека в условиях городских и пригородных лесных экосистем. Наше исследование было сфокусировано на изучении поведения и распределения Pb в профиле почвы под разными древостоями ЛОД.

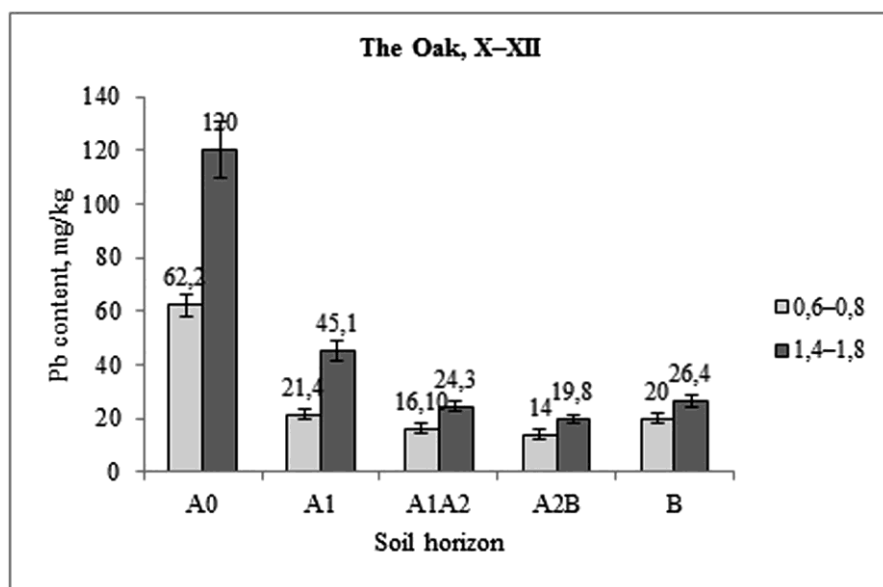
Выявлено пространственное (удаленность от дорог, рекреационная нагрузка) и профилное распределение ТМ в почве изученных локализаций. Так, содержание Pb было наибольшим в верхнем гумусово-аккумулятивном горизонте почвы (A₁), оно почти в 3-7 раз больше такового соответствующего иллювиального (B) (табл. 2). В почве с высокой антропогенной нагрузкой содержание Pb в гор. A₁ было на 50, 25 и 45% больше, чем таковое с низкой для дубовых (старых и молодых) и сосново-березовых насаждений соответственно. Кроме того, в горизонте B и в почве с высокой антропогенной нагрузкой содержание Pb было больше на 24-62%, чем таковое с низкой. Следовательно, близость источника загрязнения ТМ и высокая плотность почвы приводит к загрязнению Pb даже в ее нижележащих слоях.

Табл. 2. Распределение свинца (Pb) в профиле почвы разных древостоев ЛОД при низкой и высокой антропогенной нагрузке (удаленность от автодорог)

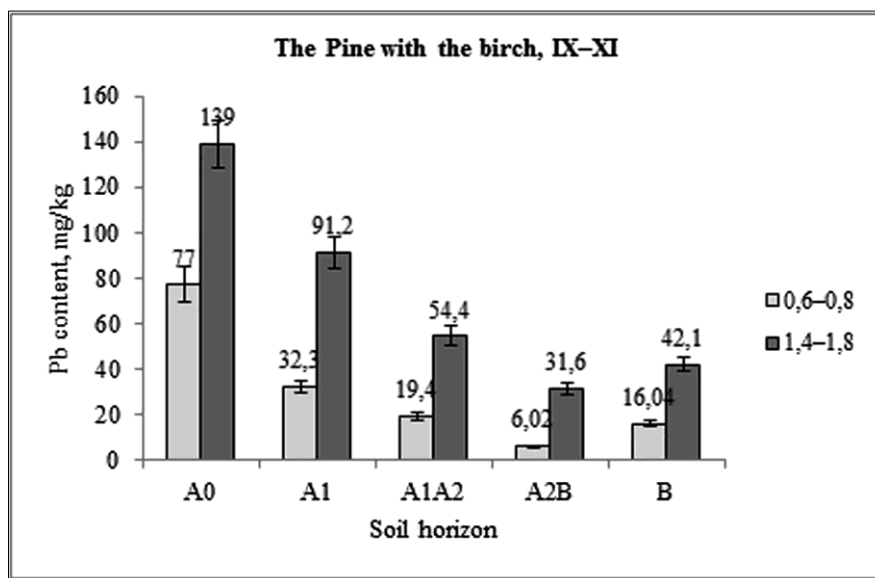
Древостой (возраст, лет)	Горизонт (см)	Pb, мг кг ⁻¹ почвы	
		низкая (500 м)	высокая (75 м)
Дуб (110)	A ₀ (0-10)	62.2 ± 4.1	120.0 ± 10.4
	A ₁ (10-20)	21.4 ± 2.0	45.1 ± 4.0
	A ₁ A ₂ (28-32)	16.1 ± 1.8	24.3 ± 2.0
	A ₂ B (45-55)	14.0 ± 1.6	19.8 ± 1.3
	B (70-80)	20.0 ± 2.0	26.4 ± 2.1
Дуб (75)	A ₀ (0-12)	86.1 ± 8.1	114.0 ± 8.0
	A ₁ (12-30)	26.3 ± 2.0	49.1 ± 3.8
	A ₁ A ₂ (35-45)	15.0 ± 1.6	21.0 ± 1.9
	A ₂ B (55-60)	5.1 ± 0.6	15.1 ± 1.1
	B (98-104)	12.1 ± 1.4	18.1 ± 1.0
Сосна + Береза (100)	A ₀ (0-6)	77.0 ± 7.8	139.0 ± 10.4
	A ₁ (6-24)	32.3 ± 2.8	91.2 ± 7.1
	A ₁ A ₂ (30-40)	19.4 ± 1.5	54.4 ± 4.3
	A ₂ B (50-55)	6.0 ± 0.6	31.6 ± 2.7
	B (76-83)	16.0 ± 1.4	42.1 ± 3.1

Следует понимать, что близость городских автомагистралей (дорог) и повышенная рекреационная нагрузка способствует увеличению плотности почвы городского лесопарка.

Изменение содержания Pb в горизонтах профиля почвы под разными древостоями проиллюстрировано на рис. 5. В гумусово-аккумулятивном горизонте (A₀) дубравы и сосново-березового древостоя с невысокой плотностью почвы (0.6-0.8 г см³) содержание Pb составило 62-77 мг кг⁻¹, а с высокой плотностью (1.4-1.8 г см³) - оно возрастает почти в 2 раза. В нижних горизонтах дерново-подзолистой почвы под дубравой и смешанным лесом содержание Pb также превышает соответствующий верхний почти в 3-10 раз.



A



Б

Рис. 5. Распределение свинца (Pb) в профиле дерново-подзолистой почвы дубравы (А, oak) и сосново-березового древостоя (Б, pine+birch) с низкой (0.6-0.8 г см³) и высокой (1.4-1.8 г см³) плотностью верхнего горизонта

Высокое содержание Pb в верхнем гумусово-аккумулятивном горизонте почвы может свидетельствовать об аэральном загрязнении. Миграция Pb в нижние горизонты почвы и

характер его распределения в профиле определяются составом древесной растительности. Так, в гор. В почвы дубравы содержание Рb составляет в среднем от 20 до 26 мг кг⁻¹, а сосняка с березняком - уже от 16 до 42 мг кг⁻¹. Следовательно, в смешанном лесу накопление Рb в иллювиальном горизонте при высокой антропогенной нагрузке в 1.5 раза больше по сравнению с таковым дубравы, что может быть связано с особенностями корневой системы этих древостоев.

Распределение содержания Рb по почвенному профилю разных древостоев с высокой и низкой плотностью верхнего горизонта почвы показано в табл. 3. Оказалось, что при высокой антропогенной нагрузке (плотность почвы 1.4-1.8 г см³) в корнеобитаемом слое почвы (A₀+A₁+A₁A₂) под смешанным лесом содержание Рb в единице ее объема было наибольшим и составило 40 мг Рb кг⁻¹ см³, а под дубовыми – меньше, около 30 мг Рb кг⁻¹ см³. Кроме того, показано, что в почвенном профиле (80-100 см) под древесными насаждениями (500 м от автодорог) обнаружено меньшее содержание Рb (134-151 мг кг⁻¹) по сравнению с таковыми вблизи (~100 м, 217-358 мг Рb кг⁻¹) (рис. 6).

Табл. 3. Содержание свинца (Рb) в единице объема горизонтов профиля дерново-подзолистой почвы под дубовыми и сосново-березовыми древостоями с разной плотностью гумусово-аккумулятивного горизонта (1 - низкая, 0.6–0.8 г см³; 2 - высокая, 1.4–1.8 г см³)

Древостой (возраст, лет)	Горизонт	Глубина отбора, см		Рb, мг кг ⁻¹ см ⁻¹	
		1	2	1	2
Дуб (110)	A ₀	0–10	0–4	6.2	30.0
	A ₁	10–20	4–22	2.1	2.5
	A ₁ A ₂	28–32	30–40	4.0	2.4
	A ₂ B	45–55	55–65	1.4	2.0
	B	70–80	96–102	2.0	4.4
Дуб (75)	A ₀	0–12	1–6	7.2	22.8
	A ¹	12–30	6–23	1.5	2.9
	A ₁ A ₂	35–45	25–30	1.5	4.0
	A ₂ B	55–60	40–50	1.0	1.5
	B	98–104	70–80	2.0	1.8
Сосна+Береза (100)	A ₀	0–6	0–6	12.8	23.2
	A ¹	6–24	6–21	1.8	6.0
	A ₁ A ₂	30–40	23–30	1.9	10.8
	A ₂ B	50–55	40–46	1.2	5.5
	B	76–83	60–70	2.3	4.2

Таким образом, повышенная антропогенная нагрузка на почву (уплотнение, близость к автодорогам) приводит к накоплению Рb – одного из токсичных металлов. Древесные насаждения являются своеобразными «проводниками» этого токсиканта в нижние слои почвенного профиля.

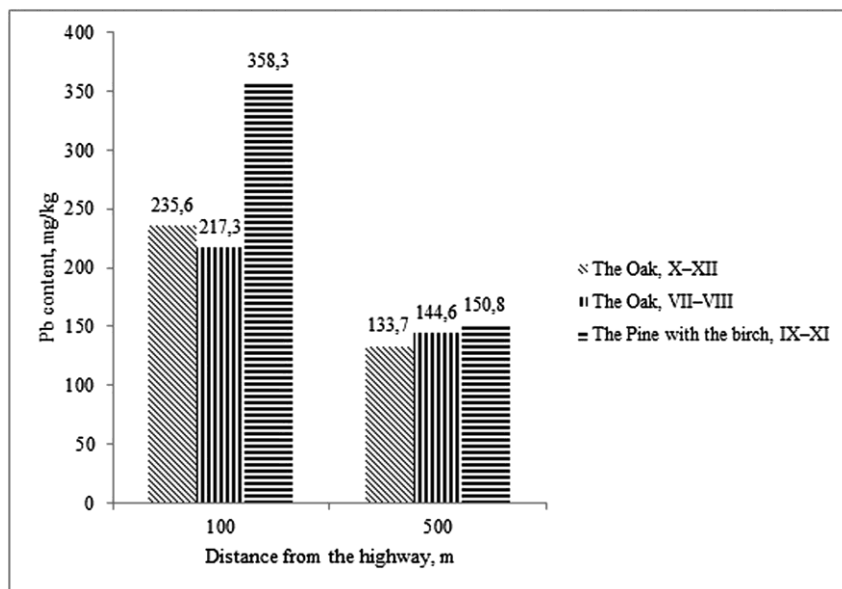


Рис. 6. Запас свинца (Pb, мг кг⁻¹) в почвенном профиле (80-100 см) дубовых (oak, 100 и 75 лет) и сосново-березовых (pine+birch, 100 лет) насаждений городского лесопарка, локализованных на ближнем (100 м) и дальнем (500 м) расстоянии от основных автодорог

Подвижные формы тяжелых металлов в почве

Загрязнение окружающей среды ТМ и, в частности почвы, связано в определенной степени с их подвижными формами (Зырин, 1979). Подвижные формы – это легкорастворимые и обменные соединения ТМ. Считают, что подвижность ТМ зависит от свойств почвы (органическое вещество, грансостав, содержание Са и Mg) (Химия тяжелых металлов, мышьяка..., 1985). Однако почти не изучено влияние уплотнения почвы на подвижность ТМ. Так, в дерново-подзолистой почве (гор. А₁) при высокой антропогенной нагрузке (повышенная плотность) общее (валовое) содержание Pb возросло почти в 2,0, 1,3 и 1,8 раза для дубравы (спелой и молодой) и сосново-березового древостоя соответственно по сравнению с таковым при низкой (табл. 4). Такая тенденция отмечена также и для гор. А₁'. Доля подвижного Pb в почве при высокой антропогенной нагрузке оказалась в 3-6 раз больше, чем при низкой. Поэтому есть основание считать, что увеличение антропогенного пресса (близость городских автодорог, вытаптывание) приводит к большему загрязнению почвы свинцом и увеличению его подвижности, а значит – большей опасности для окружающей среды.

Далее, мы оценили содержание разных форм ТМ (обменная, условно-доступная, потенциально-доступная, труднодоступная) в верхнем слое почвы ЛОД под сосновыми и лиственничными древостоями. Оказалось, что общее содержание Pb в почве сосновых и лиственничных древостоев было примерно одинаковым и составило в среднем 42,2 и 45,6 мг кг⁻¹, однако доля его подвижной формы в лиственничнике составила около 50%, а в сосняке – уже 70% (табл. 5).

Табл. 4. Общее содержание свинца (Pb, 1) и его подвижной формы (2) в слоях гумусово-аккумулятивного горизонта дерново-подзолистой почвы разных древостоев ЛОД при низкой и высокой антропогенной нагрузке

Доминант (возраст, лет)	Горизонт (см)	Pb, мг/кг		2, % от 1
		1	2	
Низкая (500 м от автодорог)				
Дуб (120)	A ₁ (0-10)	62 ± 4	2 ± 0.1	3
	A ₁ ¹ (10-20)	21 ± 2	2 ± 0.1	7
Дуб (75)	A ₁ (0-12)	86 ± 8	6 ± 0.6	7
	A ₁ ¹ (12-30)	26 ± 2	3 ± 0.1	10
Сосна + Береза (100)	A ₁ (0-6)	77 ± 8	5 ± 0.1	6
	A ₁ ¹ (6-24)	32 ± 3	3 ± 0.2	11
Высокая (75 м от автодорог)				
Дуб (100)	A ₁ (0-40)	120 ± 10	11 ± 0.9	9
	A ₁ ¹ (4-22)	45 ± 4	8 ± 0.5	17
Дуб (75)	A ₁ (1-6)	114 ± 8	18 ± 1.4	16
	A ₁ ¹ (6-23)	49 ± 4	8 ± 0.5	20
Сосна + Береза (100)	A ₁ (0-6)	139 ± 10	13 ± 0.9	10
	A ₁ ¹ (6-21)	91 ± 7	18 ± 1.0	19

Табл. 5. Содержание разных форм свинца (обменная, Ca(NO₃)₂; условно доступная, CH₃COONH₄); потенциально доступная, 1н HCl; труднодоступная, 6н HCl; подвижная, Pb_{подв}) в почве (0-6 см слой) сосновых и лиственничных древостоев в разных кварталах (КВ) ЛОД РГАУ-МСХА (Москва)

КВ	Ca(NO ₃) ₂ [1]		CH ₃ COONH ₄ [2]		1н HCl [3]		6н HCl [4]		[1+2+3+4]	Pb _{подв} [1+2]
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Сосновые										
4А	18.2	45	9.8	25	9.9	25	2.2	6	40.1	70
4Е	20.5	46	10.0	24	10.8	24	3.0	7	44.3	70
Лиственничные (10 Лц)										
5P ₁	11.1	36	5.2	17	11.8	38	2.8	9	30.9	53
5P ₂	12.6	36	5.6	16	13.1	38	3.5	10	34.8	52
7П	17.2	27	13.5	21	27.8	44	4.4	7	62.9	48
4К	18.1	35	7.2	14	22.1	43	3.7	7	51.1	49
11К	15.0	31	9.3	19	20.4	40	3.6	9	48.3	50

Общее содержание всех определяемых форм Cd в почве изученных древостоев оказалась примерно одинаковым (2.1-2.5 мг кг⁻¹) (табл. 6). Доля подвижных форм Cd в почве лиственничных древостоев составила в среднем 62%, а сосновых - больше (80%). Для содержания разных форм Cu и Zn в почве изученных древостоев различий меньше, чем таковое для Pb и Cd (табл. 7, 8).

Табл. 6. Содержание разных форм кадмия (обменная, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; условно доступная, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$); потенциально доступная, 1н HCl ; труднодоступная, 6н HCl ; подвижная, $\text{Cd}_{\text{подв}}$) в почве (0-6 см слой) сосновых и лиственничных насаждений в разных кварталах (КВ) ЛОД Москвы

КВ	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [1]		$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ [2]		1н HCl [3]		6н HCl [4]		[1+2+3+4]]	$\text{Cd}_{\text{подв}}$ [1+2]
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Сосновые										
4А	1.7	68	0.2	10	0.3	14	0.2	8	2.5	78
4Е	1.7	69	0.3	12	0.3	13	0.1	3	2.5	81
Лиственничные										
5Р ₁	1.1	50	0.3	13	0.6	26	0.2	11	2.3	63
5Р ₂	1.0	44	0.4	17	0.6	27	0.3	13	2.2	61
7П	1.3	55	0.2	11	0.5	23	0.2	11	2.3	59
11К	1.1	55	0.2	10	0.5	24	0.2	11	2.1	67

Табл. 7. Содержание разных форм меди (обменная, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; условно доступная, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$); потенциально доступная, 1н HCl ; труднодоступная, 6н HCl ; подвижная, $\text{Cu}_{\text{подв}}$) в почве (0-6 см слой) сосновых и лиственничных насаждений в разных кварталах (КВ) ЛОД Москвы

КВ	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [1]		$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ [2]		1н HCl [3]		6н HCl [4]		[1+2+3+4]	$\text{Cu}_{\text{подв}}$ [1+2]
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Сосновые										
4А	1.9	17	1.0	9	6.1	54	2.3	21	11.4	25
4Е	2.0	15	1.0	8	7.4	56	2.8	21	13.2	22
Лиственничные										
5Р ₁	1.7	21	0.7	9	3.1	40	2.3	30	8.0	21
5Р ₂	1.5	18	0.7	8	4.4	52	1.8	22	8.5	26
7П	1.5	7	1.0	5	13.2	62	5.4	25	21.2	12
11К	1.8	13	1.2	9	8.0	58	2.8	20	14.0	22

Табл. 8. Содержание разных форм цинка (обменная, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; условно доступная, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$); потенциально доступная, 1н HCl ; труднодоступная, 6н HCl ; подвижная, $\text{Zn}_{\text{подв}}$) в почве (0-6 см слой) сосновых и лиственничных насаждений в разных кварталах (КВ) ЛОД Москвы

КВ	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [1]		$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ [2]		1н HCl [3]		6н HCl [4]		[1+2+3+4]	$\text{Zn}_{\text{подв}}$ [1+2]
	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Сосновые										
4А	8.1		12.4		27.4		28.7		76.7	27
4Е	8.2		20.3		46.4		41.4		116.3	25
Лиственничные										
5Р ₁	5.1		3.6		28.2		28.4		71.4	20
5Р ₂	5.2		7.6		35.2		27.5		75.6	17
7П	7.4		18.5		68.9		99.3		194.1	13
11К	5.4		13.5		20.6		31.3		70.9	27

Сравнение содержания подвижной формы Pb, Zn, Cu и Cd в верхнем слое почвы разных участков лиственничника и сосняка проиллюстрировано на рис. 7. Оказалось, что подвижная форма более опасных металлов (Pb и Cd) высока в почве сосняка по сравнению лиственничником (в среднем на 18%), а для менее опасных (Zn и Cu) – эти различия были незначительные (4-5%). Поэтому есть основание считать, что лиственничный древостой в условиях города является наиболее подходящим, поскольку он снижает содержание подвижной формы опасных загрязнителей (Pb, Cd).

Таким образом, снижение содержания легкодоступных форм наиболее опасных ТМ (Pb, Cd) в почве под лиственничными древостоями уменьшает опасность их поступления в растения и обеспечивает, тем самым, в большей степени экологические функции. Такую особенность лиственницы следует учитывать при подборе древесных пород в городах для рекреационных целей.

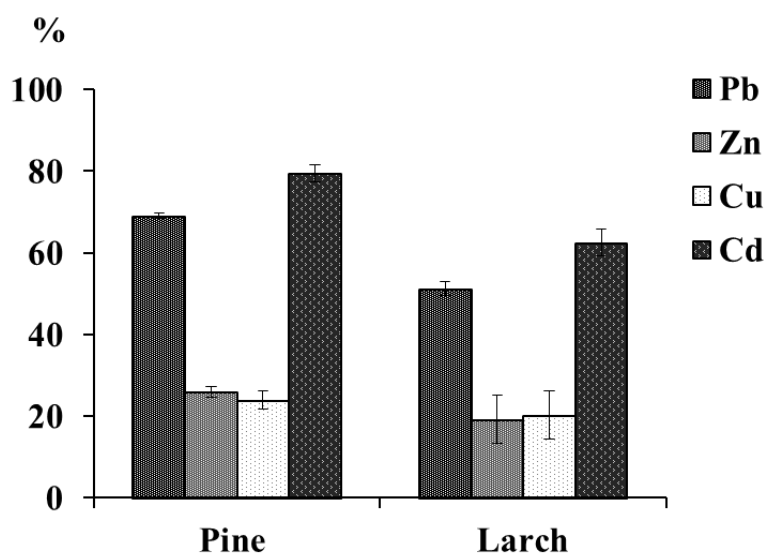


Рис. 7. Доля (%) подвижной формы свинца (Pb), цинка (Zn), меди (Cu), кадмия (Cd) в дерново-подзолистой почве (0-6 см) сосняка (pine, n=2) и лиственничника (larch, n=5) на территории ЛОД

1.1.3. Калий и алюминий в почве ЛОД

Установлено, что некоторые элементы в почве (кальций, магний, фосфор, калий, сера, азот) снижают токсическое действие ТМ (антагонисты), другие (алюминий, бор, фтор, железо, марганец, медь, цинк) – наоборот, усиливают (синергисты) (Gaad, Griffiths, 1978; Mengel, Kirkby, 1978; Mortvedt, 1978; Kabata-Pendias, Pendias, 1979; Roques et al., 1980). В наших экспериментах оценивали содержание одного из антагонистов ТМ и важнейшего питательного элемента – калия (K), и синергистов – алюминия (Al). В почве ЛОД с разными древостоями определяли содержание разных форм K (малодоступный, доступный, доступно-

обменный). Выявлено, что основная часть К в изученных почвенных локализациях находится в доступно-обменной форме, которая наиболее благоприятна для питания растений (табл. 9). Оказалось, что в верхнем слое гумусово-аккумулятивного горизонта (A_1) доля этой формы К составляет 62-83% от его общего содержания. Кроме того, содержание доступно-обменного К и сумма его выделенных форм в почве (гор. A_1) дубрав разного возраста (110 и 75 лет) на удаление от городских дорог (500 м) на 25-50% и 14-46% больше, чем таковое для аналогов вблизи (75 м). В сосново-берёзовых насаждениях содержание доступно-обменного К и сумма его выделенных форм в почве (гор. A_1) вдали от городских магистралей (500 м) всего на 8-17% больше, чем таковое для аналогов вблизи (75 м). В нижнем слое гумусово-аккумулятивного горизонта (A_1') содержание доступно-обменного К снижается по сравнению с соответствующим верхним. Поэтому есть основание полагать, что рекреационная нагрузка (городские дороги) приводит к снижению содержания этого элемента преимущественно в верхнем слое почвы и наиболее существенно в дубравах по сравнению с сосново-березовыми древостоями. Следовательно, можно предположить, что увеличение антропогенной нагрузки (близость автодорог) приводит к ухудшению питания растений этим элементом и, как следствие, их ослабления. К тому же, более устойчивым древостоем к этому элементу питания в рекреационных ареалах города следует считать сосново-березовый, а не дубовый.

Табл. 9. Содержание разных форм калия (1, малодоступный; 2, доступный; 3, доступно-обменный) в гумусово-аккумулятивном горизонте дерново-подзолистой почвы под разными древостоями ЛОД (П, площадка; Р, расстояние от источника загрязнения; ПЛ, плотность почвы)

П, №	Р, м (ПЛ, г см ⁻³)	Доминант (возраст, лет)	Горизонт (см)	Калий, мг кг ⁻¹ почвы		
				HCl (1н) [1]	CH ₃ COONH ₄ [2]	Ca(NO ₃) ₂ [3]
6	500 (0.6-0.8)	Дуб (110)	A_1 (0-10)	10 ± 1	17 ± 3	133 ± 11
			A_1' (10-24)	13 ± 3	7 ± 2	54 ± 4
		7	Дуб (75)	A_1 (0-12)	11 ± 2	15 ± 2
8		С + Б (100)	A_1' (12-30)	6 ± 1	8 ± 1	35 ± 5
			A_1 (0-6)	21 ± 2	20 ± 3	136 ± 15
5	75 (1.4-1.8)	Дуб (110)	A_1' (6-24)	11 ± 1	8 ± 2	51 ± 5
			A_1 (0-4)	34 ± 3	61 ± 1	100 ± 10
3		Дуб (75)	A_1' (4-22)	7 ± 1	4 ± 0	32 ± 4
			A_1 (1-6)	21 ± 2	16 ± 2	60 ± 7
4		С + Б (100)	A_1' (6-23)	5 ± 1	5 ± 1	29 ± 3
			A_1 (0-6)	24 ± 2	27 ± 3	113 ± 12
2	7.5 (0.8-1.0)	Дуб (110)	A_1' (6-21)	8 ± 1	12 ± 1	38 ± 4
			A_1 (0-9)	18 ± 2	12 ± 1	121 ± 14
			A_1' (9-23)	10 ± 1	7 ± 1	49 ± 5

Алюминий (Al) в низких концентрациях необходим для роста растений, однако в

высоких - становится токсичным (Мосина, Довлетярова и др., 2014). Причем, подвижные формы Al являются наиболее токсичными для растений, а в кислой среде (рН <5) - они активно поглощаются ими в виде $Al(OH)^{2-}$, $Al(OH)^{2+}$. Высокое содержание Al в почве, к тому же, снижает доступность многих других биофильных элементов (фосфор, кальций, магний, калий, азот) растениям и увеличивает поступление в них ТМ (Foy et al., 1978). В почве ЛОД и фоновых участках определяли малоподвижные и подвижные формы (фракции) Al, которые извлекали раствором соляной кислоты и солью $[Ca(NO_3)_2]$ соответственно. В гор. A₁ содержание малоподвижной фракции Al (1н HCl) варьировало от 143 до 812 мг кг⁻¹ почвы, а подвижной $[Ca(NO_3)_2]$ – от 23 до 241 мг кг⁻¹, что составляло 7-56% их общего содержания (табл. 10). Зависимости между содержанием этих фракций Al в почве и антропогенной нагрузкой (удаление от автодорог) не выявлено. Однако, с увеличением антропогенной нагрузки (близость автодорог, плотность почвы) доля подвижного Al в почве (гор. A₁) изученных древостоев возрастает (рис. 8). Кроме того, в нижнем слое гумусово-аккумулятивного горизонта (A₁') доля подвижной фракции Al также возрастает с увеличением антропогенной нагрузки (рис. 9), однако эта тенденция не столь выражена.

Табл. 10. Содержание малоподвижной (HCl) и подвижной $[Ca(NO_3)_2]$ фракции алюминия (Al) в дерново-подзолистой почве ЛОД дубовых и сосново-березовых (С+Б) насаждений (П, площадки 1-8) на разном расстоянии (Р, м) и рекреационной нагрузке (ПЛ, плотность почвы)

П, №	Р (ПЛ, г/см ³)	Доминант (возраст, лет)	Горизонт (см)	Al, мг кг ⁻¹ почвы	
				HCl (1н)	Ca(NO ₃) ₂ (1 н)
2	7.5 (0.6-0.8)	Дуб (110)	A ₁ (0-9)	307 ± 34	172 ± 22
			A ₁ ¹ (9-23)	593 ± 61	124 ± 16
1	75 (1.4-1.8)	С+Б (110)	A ₁ (0-10)	812 ± 90	218 ± 22
5		Дуб (110)	A ₁ (0-4)	317 ± 33	103 ± 12
3		Дуб (75)	A ₁ ¹ (4-22)	400 ± 46	164 ± 9
			A ₁ (1-6)	143 ± 17	72 ± 9
4		С+Б (100)	A ₁ ¹ (6-23)	392 ± 44	133 ± 18
			A ₁ (0-6)	432 ± 54	101 ± 16
6	500 (0.6-0.8)	Дуб (110)	A ₁ ¹ (6-21)	466 ± 53	208 ± 22
			A ₁ (0-10)	546 ± 66	84 ± 9
7		Дуб (75)	A ₁ ¹ (10-24)	656 ± 76	139 ± 15
			A ₁ (0-12)	289 ± 31	23 ± 4
8		С + Б (100)	A ₁ ¹ (13-30)	493 ± 54	128 ± 14
			A ₁ (0-6)	489 ± 49	80 ± 10
10*	5000 (0.6-0.8)	Дуб (75)	A ₁ ¹ (6-24)	599 ± 62	241 ± 27
9*	5000 (0.6-0.8)	С+Б (75)	A ₁ (3-9)	714 ± 81	163 ± 15
			A ₁ (4-19)	686 ± 69	78 ± 8

*фон (Краснополянское, № 10 и Истринское, № 9, лестничества)

Таким образом, увеличение антропогенной нагрузки на почву приводит к возрастанию доли подвижного Al (преимущественно в верхнем слое гумусового горизонта), что может свидетельствовать об ухудшении питания и состояния древостоев изученной рекреационной территории.

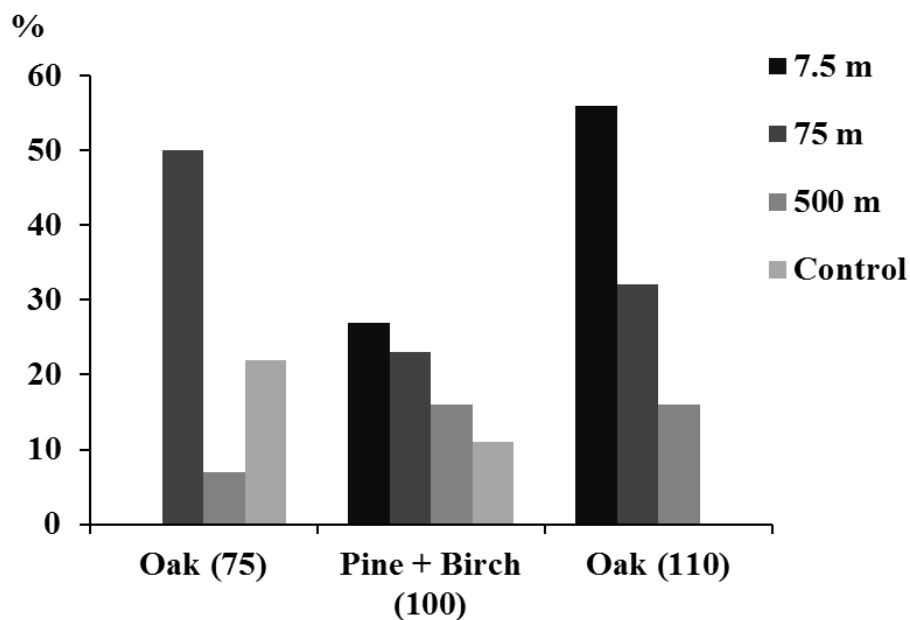


Рис. 8. Доля подвижной фракции алюминия (%) в почве (гор. А₁) разных древостоев (oak, дуб; pine+birch, сосна+береза; возраст, лет) ЛОД при разном удалении (м) от автодорог; фоновые участки - control

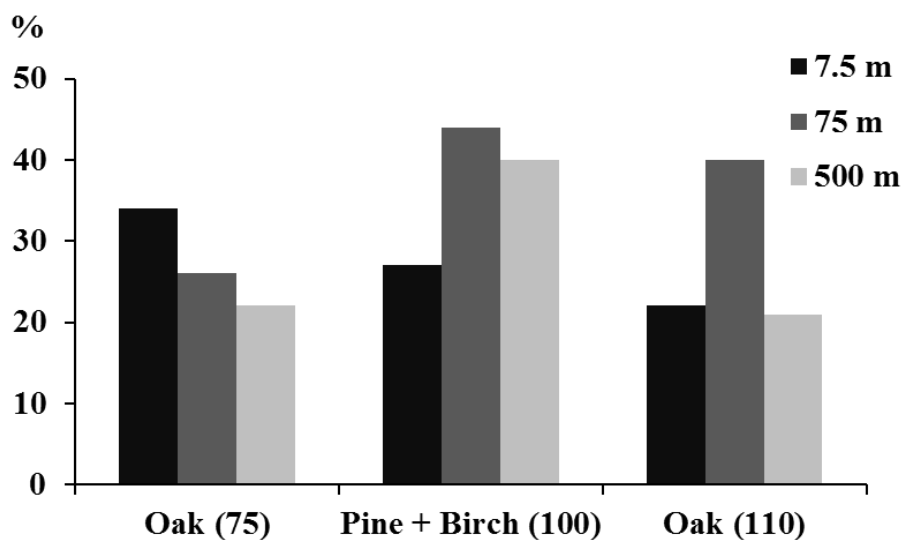


Рис. 9. Доля подвижной фракции алюминия (%) в почве (гор. А₁') разных древостоев (oak, дуб; pine+birch, сосна+береза; возраст, лет) ЛОД при разном удалении (м) от магистралей (control, фоновая почва)

1.1.4. Плотность почвы древесных насаждений ЛОД при разной рекреационной нагрузке

Плотность почвы во многом определяет ее водно-воздушный, температурный, окислительно-восстановительный и биохимический режимы. Территорию ЛОД посещают до нескольких тысяч человек в день и это считается высокой рекреационной нагрузкой (Герман, 1985). В настоящее время многие лесные участки ЛОД почти лишены напочвенного покрова, имеется сеть троп. Древесные насаждения этих участков находятся в угнетенном состоянии (например, суховершинность), отсутствует прирост, подрост и, как следствие, - подлесок. В результате высокой рекреационной нагрузки на территорию городского лесопарка происходит уплотнение почвы и особенно ее верхних слоев. Мы провели сравнение плотности почвы древесных насаждений при разной антропогенной нагрузке. Оказалось, что высокая антропогенная нагрузка (близость городских автодорог, их загруженность транспортом, высокая посещаемость территории) приводит к увеличению плотности почвы на 30-50% по сравнению с таковой меньшей (рис. 10).

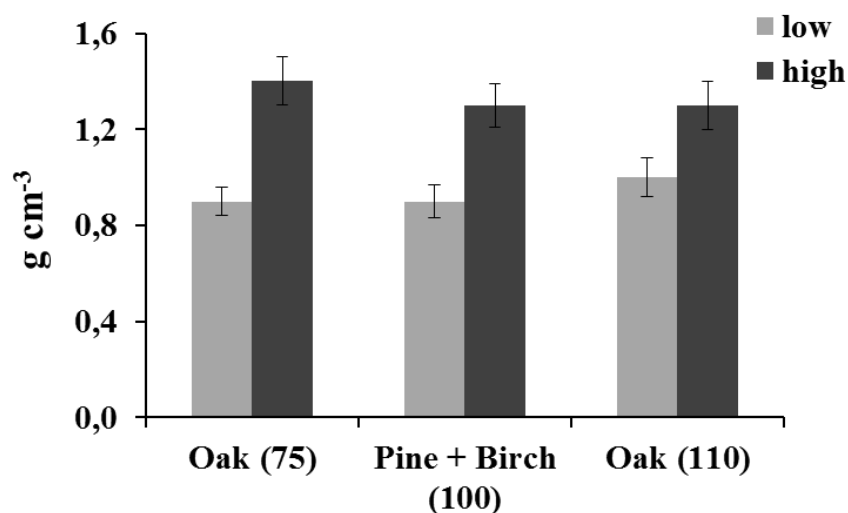


Рис. 10. Плотность почвы (г см^3 , 0-10 см) древесных насаждений (oak, дуб; pine+birch, сосна+береза; возраст, лет) ЛОД при низкой (low, 500 м от магистралей) и высокой (high, 75 м) антропогенной нагрузке

Затем мы оценили плотность почвы трех верхних слоев (0-3, 3-7 и 7-11 см) при разной антропогенной нагрузке в разные сезоны года (весна, лето, осень). В почве при низкой антропогенной нагрузке (площадки № 9 и 10, фон) плотность изученных слоев составляла $0.7-0.9 \text{ г см}^3$ и она почти не менялась в разные месяцы наблюдения (табл. 11). При низкой нагрузке (№ 6-8) отмечено уплотнение верхнего 3-х см слоя почвы по сравнению с нижележащими слоями (май), однако в сентябре плотность этого верхнего слоя снижалась, а нижнего (7-11 см) – напротив, возрастала. Высокая антропогенная нагрузка на почву (75 м удаление от автодорог) приводит к значительному уплотнению ее верхнего 3-х см слоя, а

наиболее существенно – в июле и сентябре и преимущественно в дубравах. Таким образом, увеличение антропогенной нагрузки на почву городского лесопарка приводит к ее уплотнению и преимущественно верхнего слоя.

Табл. 11. Сезонная динамика (число месяца) плотности (ПЛ, г/см³) и влажности (ВЛ) почвы лесных древостоев ЛОД (П, площадка) при низкой и высокой антропогенной нагрузке

П, №	Древостой (возраст, лет)	Слой, см	Май (06)		Июль (23)		Сентябрь (18)	
			ПЛ	ВЛ, %	ПЛ	ВЛ, %	ПЛ	ВЛ, %
Очень низкая (фон)								
10	Дуб (80)	0-3	0.7	24	0.7	24	0.8	23
		3-7	0.8	24	0.8	25	0.8	21
		7-11	0.8	25	0.9	26	0.9	21
9	С + Б (80)	0-3	0.7	22	0.7	24	0.7	22
		3-7	0.7	22	0.8	25	0.7	18
		7-11	0.8	24	0.9	28	0.7	18
Низкая (500 м от автодорог)								
6	Дуб (110)	0-3	1.0	28	0.9	30	0.6	26
		3-7	0.7	27	0.9	20	0.8	25
		7-11	0.6	25	1.2	21	0.9	25
7	Дуб (75)	0-3	1.1	24	1.1	24	0.6	25
		3-7	0.7	23	0.9	23	0.7	23
		7-11	0.7	26	0.9	23	0.7	23
8	С + Б (100)	0-3	1.1	28	0.9	20	0.6	23
		3-7	0.8	26	0.8	20	0.5	18
		7-11	0.7	20	0.8	20	0.8	18
Высокая (75 м от автодорог)								
5	Дуб (110)	0-3	1,0	22	1,5	18	1,8	19
		3-7	1,0	16	1,2	13	1,6	13
		7-11	1,0	18	1,0	14	1,5	11
3	Дуб (75)	0-3	1,2	15	1,3	26	1,8	19
		3-7	1,0	21	1,1	23	1,6	18
		7-11	1,1	24	0,9	19	1,4	23
4	С + Б (100)	0-3	1,1	23	0,9	18	1,8	20
		3-7	0,9	23	1,0	18	1,6	20
		7-11	0,9	20	0,9	19	1,5	16

Влияние типа древостоя на плотность почвы ЛОД

В настоящее время в лесопарковых ландшафтах подтаежной подзоны успешно интродуцируют лиственницу, корневая система которой способствует формированию водопрочных агрегатов (частицы ≥ 0.25 мм), которые, в свою очередь, улучшают структуру почвы (Wagma, 1938; Ткаченко, 1939; Шумаков, 1963). Нами показано, что плотность почвы лиственничника на территории городского леса за вегетационный сезон составила в среднем 0.68 г см^{-3} , а сосняка и липняка – больше (0.74 и 0.81 г см^{-3} соответственно). На дерново-подзолистой легкосуглинистой почве ЛОД были выбраны участки почти одновозрастных древесных насаждений под лиственницей (10 Лц) и с ее участием (5 Лц и 2 Лц). Оказалось,

что плотность почвы верхнего минерального слоя чистого лиственничника была в 1.6-2.4 раза меньше, чем с примесью других деревьев (табл. 12). Поэтому есть основания считать, что лиственничные насаждения не способствуют уплотнению почвы по сравнению с другими древостоями, что, несомненно, является, весьма экологически полезным для рекреационных территорий города.

Табл. 12. Мощность подстилки (МП) и плотность (ПЛ) дерново-подзолистой почвы (0-6 см) ЛОД с разным составом древостоя (Лц, лиственница; С, сосна; Д, дуб; Б, береза)

Состав древостоя	Возраст, лет	МП, см	ПЛ, г/см ³
10Лц	100	5.5	0.60
		5.0	0.42
		5.2	0.37
		4.5	0.56
5Лц 2С 3Д ед Б	70	1.2	0.89
5Д 2Лц 3С	80	1.7	0.96

Таким образом, увеличение антропогенной нагрузки на почву городского лесопарка (удаление от дорожной инфраструктуры, уплотнение почвы) приводит к накоплению тяжелых металлов и их подвижных форм, токсичного алюминия, но снижению – полезного биофильного элемента (калия). Внедрение лиственничного древостоя позволяет снизить плотность почвы и увеличить мощность растительной подстилки по сравнению с другими древесными насаждениями в условиях города.

1.1.5. Биологические показатели почвы ЛОД при разной антропогенной нагрузке

Эмиссия CO₂ почвы

Возрастание антропогенной нагрузки на почву приводило к снижению ее эмиссионной активности (поток CO₂ с поверхности) в спелой дубраве более чем в 3 раза, молодой дубраве и сосново-березовом древостое - на 25% и 34% соответственно (табл. 13). Следует отметить, что температура почвы при высокой антропогенной нагрузке была в среднем выше (отсутствие травяного покрова), а ее влажность – напротив, ниже. Можно полагать, что при высокой антропогенной нагрузке дыхательная активность микроорганизмов в почве (один из основных источников CO₂) угнетена по сравнению с таковой при низкой.

Микробная активность почвы ЛОД при разной антропогенной нагрузке

Биота почвы является существенной частью почвенной экосистемы, которая вносит весомый вклад в формирование почвы через изменение ее физико-химических свойств. В

настоящее время не так много информации о почвенной биоте городских экосистем (Pouyat et al. 2010). Выявлено, что с увеличением антропогенной нагрузки на почву разных древостоев в городе численность аммонифицирующих и использующих минеральный азот микроорганизмов снижается в 2-3 раза (рис. 11). Подобное наблюдение может свидетельствовать с очевидностью об обеднении микробного компонента почвы и, скорее всего, ухудшении его функционирования.

Табл. 13. Эмиссия CO₂ (ЭМ), температура (Т) и влажность (ВЛ) дерново-подзолистой почвы (0-10 см) дубравы и сосново-березовых (С+Б) насаждений ЛОД (среднее за вегетационный сезон) при низкой (500 м от автомагистралей) и высокой (75 м) антропогенной нагрузке

Древостой (возраст, лет)	Нагрузка	ЭМ, мг CO ₂ м ⁻² ч ⁻¹	Т, °С	ВЛ, %
Дуб (110)	Низкая	284 ± 20	16 ± 1	25 ± 2
Дуб (75)		114 ± 10	16 ± 1	22 ± 2
С + Б (100)		128 ± 10	16 ± 1	20 ± 2
Дуб (110)	Высокая	85 ± 8	19 ± 1	18 ± 2
Дуб (75)		85 ± 6	19 ± 1	18 ± 1
С + Б (100)		85 ± 8	18 ± 1	18 ± 1

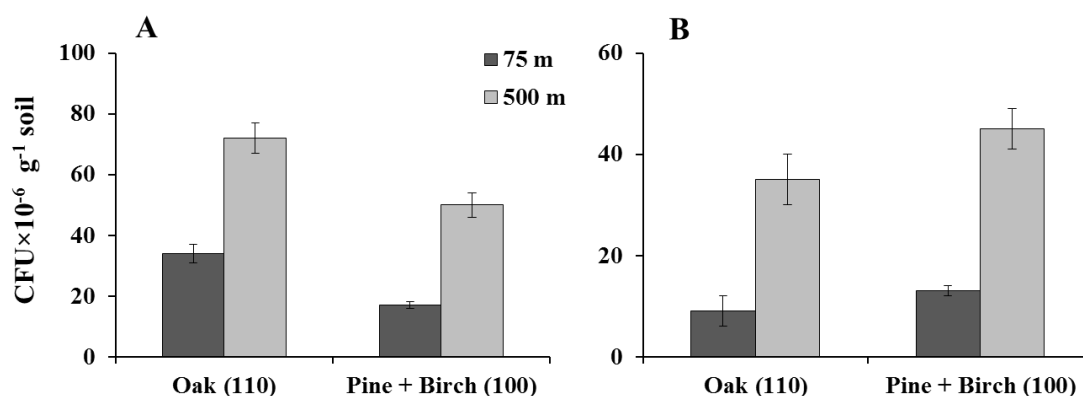


Рис. 11. Численность (КОЕ, колониеобразующих единиц) аммонифицирующих (А) и использующих минеральный азот (В) микроорганизмов в почве (0-6 см) спелой (110 лет) и молодой (75 лет) дубравы, сосново-березовых древостоях ЛОД при низкой и высокой антропогенной нагрузке (расстояние от городских магистралей 75 и 500 м соответственно).

Азотфиксирующая активность почвы является важным показателем ее «здоровья». Выявлено, что наибольшая азотфиксирующая активность была в почве (гумусово-аккумулятивный горизонт) фоновых площадок (№ 9, 10), величина которой почти на порядок больше таковых аналогов в городских условиях (табл. 14). Так, азотфиксирующая активность почвы (гор. А₁ и А₁') при низкой нагрузке была в среднем на 40% выше, чем при высокой (4.1 и 2.9 моль С₂Н₄ × 10⁻⁹ г⁻¹ ч⁻¹ соответственно). Можно отметить и тенденцию

снижения этого показателя в сосново-березовом насаждении по сравнению с дубравой (низкая нагрузка), однако при высокой нагрузке - различий почти нет. Следовательно, увеличение антропогенной нагрузки на почву древесных насаждений города приводит к «ухудшению» функционирования микробного сообщества, выраженного снижением его способности усваивать атмосферный азот, столь необходимый для питания растений.

Табл. 14. Азотфиксирующая активность (АА) почвы лесных древостоев ЛОД (С, сосна; Б, береза) при разной антропогенной нагрузке (П, площадка)

Нагрузка	П, №	Доминант (возраст, лет)	Горизонт (см)	АА (моль $C_2H_4 \times 10^{-9} \text{ г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$)
Очень низкая (фон)	10	Дуб (75)	A ₁ (3-19)	28.0 ± 2.5
	9	С + Б (80)	A ₁ (0-4)	33.1 ± 2.9
			A ₁ ¹ (4-17)	40.2 ± 3.1
Низкая (~500 м от автодорог)	6	Дуб (110)	A ₁ (0-10)	4.4 ± 0.2
			A ₁ ¹ (10-24)	3.8 ± 0.2
	7	Дуб (75)	A ₁ (0-4)	4.9 ± 0.3
			A ₁ ¹ (4-22)	4.0 ± 0.2
8	С + Б (100)	A ₁ (0-6)	4.3 ± 0.2	
		A ₁ ¹ (6-24)	3.1 ± 0.2	
Высокая (~75 м от автодорог)	5	Дуб (110)	A ₁ (0-4)	3.1 ± 0.2
			A ₁ ¹ (4-22)	2.4 ± 0.1
	3	Дуб (75)	A ₁ (1-6)	3.6 ± 0.2
			A ₁ ¹ (6-23)	2.9 ± 0.2
4	С + Б (100)	A ₁ (0-6)	3.1 ± 0.2	
		A ₁ ¹ (6-21)	2.2 ± 0.2	

1.1.6. Изменение древостоя и морфологии профиля дерново-подзолистой почвы городского лесопарка в условиях длительного влияния урбанизации

В научной литературе почти нет информации о трансформации почвы лесных и лесопарковых ландшафтов под влиянием города на протяжении длительного времени (Наумов, Поляков, 2009). Нам удалось проследить изменение состава лесных фитоценозов ЛОД на дерново-подзолистой почве на протяжении 50-70 лет. Изучение состава древостоя и сопряженного с этим изменение морфологии почвенного профиля в городском лесопарке представляется уникальным.

Сосново-еловый древостой

В 1891 г. в северо-восточной части ЛОД доктор М.К. Турский выделил для исследования участок леса - "Щ", квадрант 4 (Нестеров, 1935), состав древостоя которого (6Е4С) поддерживался до 1935 г. (табл. 15). Отмечено, что за 44 года на этом участке количество елей на единицу площади постепенно снижалось - 5409 в 1891 г. и 1076 в 1935 г. (Наумов, Поляков, 2009). С 1941 г. состав древостоя этого участка резко изменился (1Е9С),

количество елей сократилось почти уже почти на порядок (от 1076 до 83 / га, с 1935 по 1941 гг.), а с 1951 г. - стали доминировать сосны. Гибель елового древостоя способствовал росту лиственных пород во втором ярусе (береза, клен, дуб, липа) (Мосина, Довлетярова и др., 2014).

Табл. 15. Характеристика древостоя на территории ЛОД (участок “Щ”, квадрант 4) в разные годы наблюдения (ЧД / га, число деревьев на га)

Год	Древостой			ЧД / га
	Состав	Возраст, лет	Формула древостоя	
1891	Ель	25	6Е4С	5409
	Сосна			839
	Береза			38
1898	Ель	32		4589
	Сосна			738
1904	Ель	38		4239
	Сосна			732
1909	Ель	43		2650
	Сосна			660
1914	Ель	48		2353
	Сосна			547
1923	Ель	57		1859
	Сосна			484
1930	Ель	64		1502
	Сосна			439
1935	Ель	69		1076
	Сосна			382
1941	Ель	75	9С1Е	83
	Сосна			331
1946	Ель	80		13
	Сосна			299
1951	Ель	85	10С	6
	Сосна			286
1956	Ель	90		6
	Сосна			229
1961	Ель	95		6
	Сосна			191

Морфология профиля дерново-подзолистой почвы этого участка за 75-летний период также изменилась (табл. 16). Так, мощность гумусового слоя увеличилась почти на 7 см (14 и 21 см в 1910 и 1984 гг. соответственно), а подзолистого – уменьшилось (с 21 до 17 см) (Мосина и др., 2013). Подсчитано, что скорость «роста» гумусового горизонта за этот период составила 0.16 см год⁻¹, а снижение подзолистого – 0.09 см год⁻¹ (Наумов, Поляков, 2009). Кроме того, иллювиальный горизонт почвы этого участка залегал в прошлом на глубине 50 см, а в настоящее время - на 60 см (Мосина, Довлетярова и др., 2014). Считают, что такие

изменения профиля вызваны появлением лиственных пород - преимущественно липы (Наумов, Поляков, 2009).

Табл. 16. Описание профиля суглинистой дерново-мелкоподзолистой почвы на моренном суглинке (участок “Щ”, квадрант 4) в 1909-1910 гг. (Нестеров, 1935) и 1984 г. (Наумов, Поляков, 2009)

Горизонт, мощность (см)	1909-1910	Горизонт, мощность (см)	1984
		A ₀ (1)	Опад (ветки, иголки)
A ₁ (14)	гумусовый	A ₁ (8)	темно-серый, легкий пылеватый суглинок, рыхлый, свежий с обильными корнями, червями, переход к нижнему горизонту постепенный
A ₂ (21)	подзолистый	A ₁ ¹ (13)	буровато-серый, легкий пылеватый суглинок, рыхлый, свежий с обильными корнями, червивый, комковатый, малоуплотненный, переход к нижнему горизонту постепенный
A ₂ B (15)	подзол с буро-желтыми пятнами	A ₂ (17)	светло-буровато-палевый с красноватыми пятнами, легкий пылеватый суглинок, слабоуплотненный, комковато-плитчатой структуры с большим количеством корней, железисто-марганцевыми стяжениями, мазками, галькой, переход к нижнему горизонту постепенный
B (50-140)	красно-бурый суглинок с валунами, включениями песка и глинистыми прожилками	A ₂ B (21)	ржаво-бурая с голубоватыми прожилками, супесь средняя, пятна SiO ₂ , структура комковато-ореховая, уплотненная, железисто-марганцевые желваки, много корней, переход к нижнему горизонту постепенный
C (с 150)	красный суглинок с редкими валунами и включениями песка	B (с 60)	ржаво-бурая, среднесуглинистая, ореховатая структура, уплотненная, редкие корни, железо-марганцевые конкреции

Древостой коренной сосны (участок “Б”, квадрант 4)

Участок «Б» (рядом с «Щ») основан доктором М.К. Турским в 1886 г. для изучения роста сосен естественного происхождения (Нестеров, 1935). До 1924 г. древостой этого участка состоял только из сосны (табл. 17), а затем - лиственные деревья (клен, липа, дуб, береза). Произрастание лиственных пород способствовало усилению процессов гумусообразования, мощность гумусово-аккумулятивного горизонта за этот период увеличилась почти на 3 см, однако подзолистого - не изменилась (табл. 18), что можно объяснить присутствием сосны в древостое до 1959 г.

Табл. 17. Характеристика древостоя на участке “Б” (квадрант 4) территории ЛОД в разные годы наблюдения (ЧД / га, число деревьев на га)

Год	Древостой			ЧД / га
	Состав	Возраст, лет	Формула древостоя	
1896	Сосна	26	10С	4458
	Береза			183
1904	Сосна	34		3212
1909	Сосна	39		2295
1916	Сосна	46		1575
1924	Сосна	54		1343
1929	Сосна	59	10С6К4Л	1282
	Клен			1819
	Дуб			220
	Липа			61
	Береза			12
1939	Сосна	69	10С7Л3Д	830
	Клен			586
	Дуб			98
	Липа			49
	Береза			12
1944	Сосна	74	10С7Л3Д	684
	Клен			12
	Дуб			73
	Липа			49
	Береза			12
1949	Сосна	79	10С7Л3Д	610
	Дуб			49
	Липа			49
	Береза			12
	Клен			6
1954	Сосна	84	10С7Л3Д	586
	Дуб			49
	Липа			49
	Береза			12
1959	Сосна	89	10С7Л3Д	420
	Дуб			49
	Липа			49
	Береза			12

Сосно-березовый древостой (участок “Л”, квадрант 7)

Участок «Л» квадранта 7 с естественным насаждением сосны (возраст около 80 лет) с примесью березы (второй ярус - липа и дуб) был выделен доктором Н.С. Нестеровым в 1910 г. (Наумов, Поляков, 2009). По мере роста лиственных пород происходило ослабление хвойных - сосны (табл. 19). Активный рост сосны продолжался до 1938 г., но с 1938 по 1960 гг. – ее продуктивность снижалась (Мосина, Довлетярова и др., 2014).

Табл. 18. Мощность разных горизонтов профиля дерново-подзолистой почвы (участок “Б”, квадрант 4) в 1909-1910 гг. (Нестеров, 1935) и 1984 г. (Наумов, Поляков, 2009)

	Горизонт (мощность, см)	
	1909-1910	1984
A ₀ (2)	A ₀ (2)	
A ₁ (19)	A ₁ (4)	A ₁ ¹ (18)
A ₂ (17)	A ₂ (17)	
A ₂ B (18)	A ₂ B (31)	
B (54)	B (с 72)	

Табл. 19. Характеристика древостоя на территории ЛОД (участок “Л”, квадрант 7) в разные годы наблюдения (ЧД / га, число деревьев на га)

Год	Древостой			ЧД / га
	Состав	Возраст, лет	Формула	
1910	Сосна Береза Липа Дуб Ель	80	8С2Б/7Л3Д	331 156 349 516 4
1913	Сосна Береза Липа Дуб Ель	83		331 135 396 407 4
1931	Сосна Береза Липа Дуб Ель	101	8С2Б/8Л2Д	233 109 233 240 7
1938	Сосна Береза Липа Дуб Ель	108		236 98 247 189 4
1945	Сосна Береза Липа Дуб	115	9С1Б/8Л2Д	185 44 236 116
1950	Сосна Береза Липа Дуб	120		164 29 222 94
1955	Сосна Береза Липа Дуб	125		142 25 204 91
1960	Сосна Береза Липа Дуб	130		109 18 204 84

Мощность гумусового горизонта почвы этого участка увеличилась почти на 8 см (1984 г.) по сравнению с ранним наблюдением (Мосина, Довлетярова и др., 2014), а подзолистый - даже не был отмечен (табл. 20). Этот процесс был обусловлен появлением в древесном ярусе лиственных пород (липа, дуб). Скорость накопления гумусового слоя почвы составила 0.15 см год^{-1} , что соответствовало увеличению его мощности за 46 лет на 7 см.

Табл. 20. Мощность разных горизонтов профиля дерново-подзолистой почвы (участок “Л”, квадрант 7) в 1909-1910 гг. (Нестеров, 1935) и 1984 г. (Наумов, Поляков, 2009)

Горизонт (мощность, см)	
1909-1910	1984
A ₁ (15)	A ₁ (8)
	A ₁ ¹ (15)
A ₂ (26)	
A ₂ B (20)	A ₂ B (21)
	B (с 58)

Следует отметить определенную произвольность метода оценки накопления органического вещества или увеличения мощности гумусового горизонта, однако наблюдения за изменением состава древостоя в таком историческом аспекте позволяет их сделать. Основным фактором замедления процесса подзолообразования и ускорения гумусонакопления является изменение состава древостоя: от хвойного (ель, сосна) до лиственного (береза, клен, липа, дуб). Следует отметить, что при разложении подстилки хвойных пород образуются соединения преимущественно с кислотными свойствами, а лиственных – щелочными. К тому же наличие дуба в фитоценозе способствует ослаблению подзолообразования. Дубы накапливают большую растительную массу по сравнению с хвойно-лиственными породами (Мосина и др., 2013; Мосина, Довлетярова и др., 2014) и, тем самым, сильнее влияют на подзолообразовательный процесс.

Лиственные и хвойные деревья отличаются потребностями питания и, тем самым, воздействием на почву. Так, хвойные деревья потребляют из почвы гораздо меньше питательных веществ, чем лиственные (Vitousek, 1982). Показано, что сосна (возраст 90–100 лет) потребляет 17 г Са и 23 г N из почвы в год, ель - 21 и 23 г, а дуб того же возраста – уже 169 г Са и 102 г N (Ткаченко, 1939). Расход питательных элементов из почвы разными видами деревьев можно представить следующим рядом (кг га^{-1}): сосна <ель <дубы <липа <осина <береза = 62 <73 <133 <162 <258 <517.

Содержание элементов, потребляемых деревьями из почвы, сравнивают с таковым «возвращенным» (подстилка, валежная древесина) и подсчитывают их «отдачу». Так, отдача химических элементов для молодых елей (30-40 лет) составляет 40-60%, а для созревающих и спелых – уже 80-90%. Однако молодая дубрава (1-20 лет) возвращает в почву уже 70-80% потребляемых элементов. Поэтому есть основание полагать, что изменения в

почвообразовательном процессе участков ЛОД (морфология профиля) были с очевидностью связаны с трансформацией древесных насаждений.

Следует отметить также, что почвы Московской области характеризуются промывным водным режимом, который влияет на поступление элементов из лесной подстилки в почву. Под хвойными насаждениями происходит развитие подзолистого процесса, а под лиственными – напротив, его замедление. В лиственных насаждениях увеличение мощности гумусового горизонта составило примерно $0.15-0.16 \text{ см год}^{-1}$ (снижение мощности подзолистого – только 0.09 см год^{-1}), а в старовозрастных хвойных (≥ 100 лет) - в 3 раза медленнее (0.05 см год^{-1}). Увеличение содержания органического вещества почвы может способствовать и изменению состава древостоя (от хвойных - чувствительных к загрязнению окружающей среды, к лиственным - более устойчивым). Показано, что хвойный древостой характеризуется слабой устойчивостью к промышленным и автомобильным выбросам по сравнению с лиственным (Мосина, Довлетярова и др., 2014). Эти наблюдения важны для почвенно-экологического мониторинга в городских лесопарках и рекреационных лесах близ крупных городов.

Итак, урбанизация в современном мире является весьма важной тенденцией его развития, однако наши знания о ее влиянии на человека весьма ограничены. Традиционно, негативное антропогенное влияние связано в нашем сознании с промышленными и селитебными зонами (заводы, автомагистрали, инфраструктура) города, в то время как рекреационные считаются экологически безопасными и стабильными. Однако очевидно также, что зеленые зоны города и особенно городские леса могут быть весьма чувствительными к антропогенному влиянию. Здоровье городских лесов, как интегральный индикатор состояния городской экосистемы, связано с функциями почвы, которые претерпевают существенные негативные изменения при антропогенных воздействиях.

Мы ярко продемонстрировали экологические последствия антропогенного воздействия для уникальной лесной территории (≥ 200 га) мегаполиса, которая подвергается влиянию урбанизации на протяжении более чем века. Как результат этого влияния – содержание загрязнителей в почве (преимущественно тяжелые металлы) возросла более чем в десять раз, что является потенциальным риском для здоровья человека. Выявлено антропогенное влияние на пространственное распределение тяжелых металлов в почве, в том числе и по ее профилю. Показана тенденция увеличения загрязнения территории городских лесов, локализованных вблизи селитебных зон и автомобильных дорог. Доля подвижного алюминия в верхнем слое почвы этих приграничных территорий существенно выше, чем в глубине городского леса. В то же время содержание элементов доступного питания для растений (калий) в почве нарушенных ареалов снижается. Поэтому, имеется существенное

доказательство «границ деградации» для городских лесов, а значит, тем самым, – снижения их экологической ценности.

Было показано, что физические свойства почвы и условия окружающей среды меняются при антропогенном воздействии. Плотность почвы городского леса близ тропинок и тротуаров возрастает почти на треть по сравнению с ненарушенными аналогами. Сезонные изменения плотности почвы нарушенных территорий выше в летний период, когда возрастает рекреационная нагрузка. Увеличение плотности почвы влияет также и на ее другие свойства. Например, увеличивается подвижность свинца в почве, которая может быть доказательством синергического эффекта разных антропогенных факторов на ее свойства и здоровье. Температура почвы и ее влажность снижаются на нарушенных ареалах, как результат влияния «теплового острова» города, что также негативно сказывается на здоровье почвы городского леса. На негативные последствия от антропогенного влияния на здоровье почвы четко указывает, например, снижение количества аммонифицирующих микроорганизмов и азотфиксирующей активности почвы городского леса. Поддержание цикла азота является ключевой экологической функцией почвы и поэтому отмеченные негативные изменения могут привести к снижению функционирования почвы в целом.

Продемонстрировано, что состав древостоев городского лесопарка претерпевает существенное изменение. Среди доминирующей хвойной растительности природной зоны дерново-подзолистых почв в городском лесопарке активно произрастают лиственные породы, которые способствуют изменению морфологии почвенного профиля, что, в свою очередь, выражается в увеличении мощности гумусово-аккумулятивного горизонта и уменьшении (даже исчезновении) – подзолистого. Оказалось, что в условиях города хвойные породы более «уязвимыми» по сравнению с лиственными, что следует учитывать для планирования зеленой инфраструктуры города.

Ухудшение здоровья почвы городского леса и общая деградация лесной экосистемы в городах заботит не только ученых, но и власти муниципалитетов. Зеленые зоны города обеспечивают уникальные экологические и рекреационные сервисы для его жителей, которые ничем нельзя заменить. Отмечаемая негативная тенденция для здоровья почвы городского леса под влиянием урбанизации и антропогенного пресса высвечивает важность развития стратегии городской среды путем интеграции и улучшения зеленой инфраструктуры. Высокое качество почвы в городе может обеспечиваться лиственными насаждениями наряду со смешанными и природными древостоями для поддержания и сохранения зеленых территорий. Зеленые зоны городов и особенно мегаполисов жизненно важны для их жителей в настоящее время и в будущем, что позволит, в свою очередь, обеспечить защита их природной ценности.

1.2. Биологическая активность почв в лесопарках мегаполиса (Москва)

Лесопарки, парки, скверы и сады городов являются ключевым компонентом их природного каркаса и играют огромную роль в смягчении негативных последствий от урбанизации (Ning et al., 2016; Li, Zhou, 2019). Зеленая инфраструктура города способствует снижению химического загрязнения (Cui et al., 2019) и содержания CO₂ в атмосфере (Yazdi, Dariani, 2019); поддержанию микроклимата (Li, Zhou, 2019) и биоразнообразия (Lopez et al., 2018); созданию оптимального водного режима и улучшению эстетической составляющей (Grote et al., 2016). В лесопарках в отличие от других объектов зеленой инфраструктуры чаще всего устанавливается особый режим землепользования, который позволяет сохранить зональный растительный и почвенный покров. Следовательно, почвы городских лесопарков в определенной степени представляют аналог природных, поскольку имеют общее генетическое строение почвенного профиля (Герасимова и др., 2003). Вместе с тем, их химические и биологические свойства могут значительно отличаться от таковых фоновых (пригородных) лесов в результате воздействия разных факторов городской среды. Например, показано, что почвы городских лесопарков характеризуются более высоким значением pH и повышенным содержанием органических и неорганических поллютантов по сравнению с фоновыми лесами (Luo et al., 2012; Wang et al., 2013; Yang, Zhang, 2015; Dovletyarova et al., 2017; Beroigui et al., 2020). Кроме того, почвы рекреационных территорий города часто уплотнены, для них отмечено уменьшение травяного покрова, мощности растительной подстилки и биоразнообразия мезопедобионтов (McKinney et al., 2008; Буйволова и др., 2016; Кузнецов и др., 2019). К тому же, содержание азота (N) и фосфора (P) в почвах городских лесопарков может возрастать за счет их дополнительного поступления с выбросами от автотранспорта и промышленных предприятий, выгула домашних животных и внесения NP удобрений (Zhang et al., 2001; Chen et al., 2010; Hobbie et al., 2017; Кудреватых и др., 2017; Lee et al., 2019; Qin et al., 2019; Decina et al., 2020). Так, проведенный мета-анализ осаждаемых из атмосферы соединений N выявил, что в городах Восточной Азии, Европы и Северной Америки их содержание в почве оказалось выше такового соответствующих пригородных районов (Liu et al., 2011; Decina et al., 2020). В крупных мегаполисах выбросы в атмосферу диоксида азота (NO₂) от промышленных предприятий могут составлять существенную долю, например, в Москве они достигают 134 кг N-NO₂ га⁻¹ год⁻¹ (Состояние загрязнения атмосферы в городах..., 2019). Таким образом, в городских лесопарках отмечают снижение поступления органического углерода (C) в почву с растительным опадом, но увеличение – NP, что может вносить определенный дисбаланс в круговорот этих биофильных элементов.

Циклы биофильных элементов в почве тесно связаны с деятельностью почвенных микроорганизмов, которые участвуют в разложении поступающего органического материала

(ОВ) и, тем самым, способствуют их высвобождению для питания растений (Звягинцев и др., 1992; Wardle et al., 2004). Дыхательная активность микробного сообщества определяет скорость минерализации ОВ, обеспечивая, тем самым, регулирующие и поддерживающие экосистемные сервисы, связанные с круговоротом биофильных элементов (Sacca et al., 2017; Vasenev et al., 2017 *a, b, c*; Ананьева и др., 2021; Никитин и др., 2022). Дыхательную активность микробного сообщества почвы чаще всего оценивают скоростью образования CO_2 в оптимальных гидротермических условиях без внесения дополнительного источника энергии (органический субстрат), которую называют «базальным дыханием». Способность микроорганизмов разлагать определенные органические соединения может быть проанализирована через их дыхательный отклик на внесение специфических легкодоступных С-содержащих субстратов, что характеризует микробную катаболическую активность почвы (Chapman et al., 2007).

В то же время, микробная активность почвы во многом зависит от содержания биофильных элементов в почве, которое в городских условиях может меняться вследствие их дополнительного поступления (Groffman et al., 2006; Cusack et al., 2010; 2013). В научной литературе имеются противоречивые сведения о влиянии избыточного поступления NP на микробную активность почв и, соответственно, скорость минерализации ОВ и стабилизацию С, что во многом определяется климатическими особенностями объекта исследования и типом экосистемы (Cusack et al., 2010; 2013; Li et al., 2021). В этом аспекте функционирование городских почв лесопарков умеренной зоны изучено слабо. Основываясь на эволюционно-экономической теории функционирования микробиома (Allison et al., 2010), мы полагаем, что дополнительное поступление легкодоступных NP в почву городских лесопарков приведет к заметному снижению ее микробной дыхательной активности, направленной на получение этих элементов из более сложных пулов ОВ. Такие изменения приведут и к снижению доли CNP микробной биомассы в общем содержании этих элементов в почве лесопарков по сравнению с фоновыми аналогами. При этом дополнительное внесение С-содержащих легкодоступных субстратов (углеводы, карбоновые кислоты и т.д.) в почву лесопарков будет компенсировать дисбаланс ее биофильных элементов, т.е. поспособствует увеличению содержания С по отношению к N и P. Поэтому мы ожидаем, что при внесении в почву дополнительного источника энергии в виде легкодоступных С-субстратов дыхательный отклик ее микробного сообщества в лесопарках будет на уровне такового фоновых лесов. Таким образом, первая гипотеза нашего исследования будет проверена посредством оценки базального дыхания и отношения CNP микробной биомассы к общему пулу этих элементов в почве, вторая – через регистрацию дыхательного отклика на внесение различных органических субстратов в почву (катаболическая активность микробиома).

1.2.1. Точки отбора образцов и их растительный покров

Москва занимает площадь ~ 2500 км² (с 2012 г.), включая границы «Новой Москвы», численность его населения составляет 12 млн. Москва является крупнейшим городом в Европе и одним из зеленых мегаполисов мира, в котором зеленые насаждения занимают почти 49% ее площади (из них 175 км² - особо охраняемые территории) и обеспечивают экологические, рекреационные, санитарные и город-формирующие функции (Vakula et al., 2020). Москва расположена в центральной части Восточно-Европейской равнины (56°N / 37°E) и характеризуется умеренно-континентальным климатом со среднегодовой температурой воздуха 5.0°C и количеством осадков 696 мм. В Московской области преобладают таежные и смешанные леса на дерново-подзолистых почвах (Albic Retisols), которые являются зональными для Москвы (Герасимова и др., 2020).

На территории «Старой Москвы» (~1000 км²) в пределах Московской кольцевой автомобильной дороги (МКАД) были выбраны лесопарки: Алешкинский лес, Битцевский лесопарк, Лесная опытная дача (заказник «Петровско-Разумовский»), Ландшафтный заказник «Тропарёвский», Лианозовский Парк, Юго-Западный лесопарк, площадь которых составляет 240, 2208, 257, 16, 219 и 102 га соответственно (табл. 21). Фоновые территории (Клязьминский лес, Лесной массив близ г. Лыткино, Лесной массив близ пос. Радиоцентр, Шишкин лес) были выбраны преимущественно на юге и севере города на расстоянии 8-40 км от ближайшей городской точки исследования (рис. 12). Выбор лесопарков обусловлен наличием текстурно-дифференцированной дерново-подзолистой почвы с естественным сложением профиля, доминирующим зональным типом для автоморфных позиций на суглинках под смешанными лесами. Предварительно в камеральных условиях были намечены точки исследования зеленых массивов на суглинистых почвообразующих породах согласно карте (Карта четвертичных отложений, 1997). Затем в полевых условиях была проведена рекогносцировка выбранных объектов исследования, выполнены почвенные прикопки глубиной 40-50 см до вскрытия верхней части текстурного горизонта ВТ дерново-подзолистой почвы согласно классификации и диагностики почв России (2004).

Критерии выбора объектов исследования: 1) однородность состава почвообразующих пород (покровные и моренные суглинки), 2) ровная территория без признаков и потенциальной опасности развития эрозионных процессов (уклон $\leq 5^\circ$), 3) схожий видовой состав древостоя, 4) зональный тип почвы с естественным расположением генетических горизонтов, 5) возраст древостоя не менее 60 лет.

В 2020 г. в лесопарках и лесах выбирали по 5 ровных площадок (10×10 м), которые были расположены в их разных частях (север, юг, запад, восток и центр). На каждой площадке описывали растительность (формула древостоя, сомкнутость крон деревьев и подлеска, проективное покрытие травяного яруса и подстилки, доминирующие виды

травяного яруса) и отбирали образцы почвы из верхнего 10-см слоя (метод конверта, смешанный образец), в том числе и для определения его плотности. Всего выбрано 50 точек исследования, из них – 30 в лесопарках (6×5 площадок) и 20 (4×5 площадок) на фоновых участках. Географические координаты и описание растительности всех точек исследования приведены в таблице дополнительного материала.

Свежеотобранные образцы почвы доставляли в лабораторию и просеивали через сито с диаметром ячеек 2 мм, чтобы исключить корни и твердые включения. Образцы делили на две части: 1) свежеотобранные для микробиологического анализа (хранение при +4°C); 2) высушенные до воздушно-сухого состояния для физико-химических анализов.

Растительный покров

Сомкнутость крон деревьев и кустарников, проективное покрытие травяного яруса и листовного опада оценивали визуально в % общей площади выбранной 100 м² площадки. Доминирующие виды деревьев и состав травяного яруса приведены в табл. 21.

1.2.2. Методы исследования

Химические свойства почвы

Содержание общего углерода (C) и азота (N) определяли методом ИК-спектроскопии после сжигания почвы в токе кислорода (1100°C; анализатор CHNS-932 LECO Corg, США), затем рассчитывали отношение C/N. Содержание общего P, K, Mn, Ca и тяжелых металлов (Pb, Cu, Ni, Zn) измеряли с помощью портативного рентгено-флуоресцентного анализатора (Olympus Vanta C, США). Содержание аммонийного (N-NH₄⁻) и нитратного (N-NO₃⁺) азота в почве определяли по ГОСТ 26489-85 и ГОСТ 26951-86 соответственно. Содержание доступных форм фосфора (P_{дост}) и калия (K_{дост}) анализировали методом Олсена (спектрофотометр LibraS6, Biochrom Ltd., Великобритания и пламенный фотометр ФПА-2-01, Россия). Растворенный органический углерод (dissolved organic carbon) и растворенный общий азот (dissolved total nitrogen) позиционировали как доступный (C_{дост}, N_{дост}) для микроорганизмов и определяли в 0.05 М K₂SO₄ вытяжке образца почвы (5 г и 20 мл раствора) с использованием анализатора Shimadzu TOC-VCPN (Shimadzu Corp., Japan) (Makarov et al., 2015). Значение pH измеряли в водной суспензии (почва : вода = 1 : 2.5) потенциометрическим методом (pH-метр «Эксперт-pH», Россия).

Физические свойства почвы

Почву верхнего 10 см слоя в полевых условиях помещали в металлический цилиндр (153.86 см³) с сохранением ее естественного сложения. Полученный таким образом образец высушивали (105°C, 8 ч), определяли его вес (ГОСТ 28268-89) и затем рассчитывали

плотность почвы. Гранулометрический состав почвенных образцов определен в водных суспензиях почвы после их ультразвуковой обработки методом лазерной дифракции с помощью лазерного дифрактометра Microtrac S3500 Bluewave (США) (Юдина и др., 2020).

Микробные свойства почвы

Содержание *микробной биомассы* почвы определяли методами субстрат-индуцированного дыхания (СИД) и фумигации-экстракции (ФЭ). Метод СИД позволяет определить содержание углерода микробной биомассы ($C_{\text{мик}}\text{-СИД}$) по дыхательному отклику (образование CO_2) обогащенного глюкозой почвенного образца (Anderson, Domsch, 1978; Ананьева и др., 2011). Метод ФЭ основан на фумигации хлороформом почвенного образца (24 ч) для разрушения его микробных клеток с дальнейшей экстракцией раствором 0.05 М K_2SO_4 (Brookes et al., 1985; ISO 14240-2, 1997). Почвенный образец без обработки хлороформом (нефумигированный) служит контролем. В экстрагируемом растворе из фумигированного и нефумигированного образцов определяли содержание С и N с использованием CN анализатора Shimadzu (Makarov et al., 2015). Содержание $C_{\text{мик}}$ и азота микробной биомассы ($N_{\text{мик}}$) рассчитывали по разности содержания растворенных С и N в фумигированном и нефумигированном образцах, деленной на эмпирический коэффициент (0.45 и 0.54 соответственно), учитывающий их «неполный переход» из почвы в раствор (Brookes et al., 1985; Joergensen, Mueller, 1996).

Для определения содержания фосфора микробной биомассы ($P_{\text{мик}}$) почву (3 г) помещали в две пробирки (объем 50 мл) и добавляли по 30 мл дистиллированной воды для получения почвенной суспензии (почва:вода=1:10). В одну пробирку с почвенной суспензией вносили анион-обменную мембрану и 0.3 мл хлороформа (фумигированный образец), в другую – только 0.3 мл воды (нефумигированный образец), закрывали плотно крышками и помещали на лабораторный шейкер (200 оборот мин^{-1}) на 24 ч при комнатной температуре. Поверхность мембраны (551642S, VWR International, Darmstadt, Germany, общая площадь каждой около 8 см^2) насыщена анионом слабой кислоты (бикарбонатом), что способствует поглощению P из суспензии (Kouno et al., 1995; Bünemann et al., 2012; Yevdokimov et al., 2016). По окончании такой обработки мембрану извлекали из суспензии, промывали проточной дистиллированной водой, переносили в 50 мл раствора 0.25М H_2SO_4 и помещали на шейкер (3 ч) для выделения P в раствор. Содержание P в фумигированном и нефумигированном растворах определяли с помощью эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (Avio 200, № 68141-17 Сингапур "Perkin Elmer Singapore Pte. Ltd.", 2019). Содержание $P_{\text{мик}}$ рассчитывали по разнице показаний в фумигированном и нефумигированном вариантах и корректировали на фактор почва-специфичной экстракции, который составил для изученных почв 0.30 (Bilyera et al., 2018).

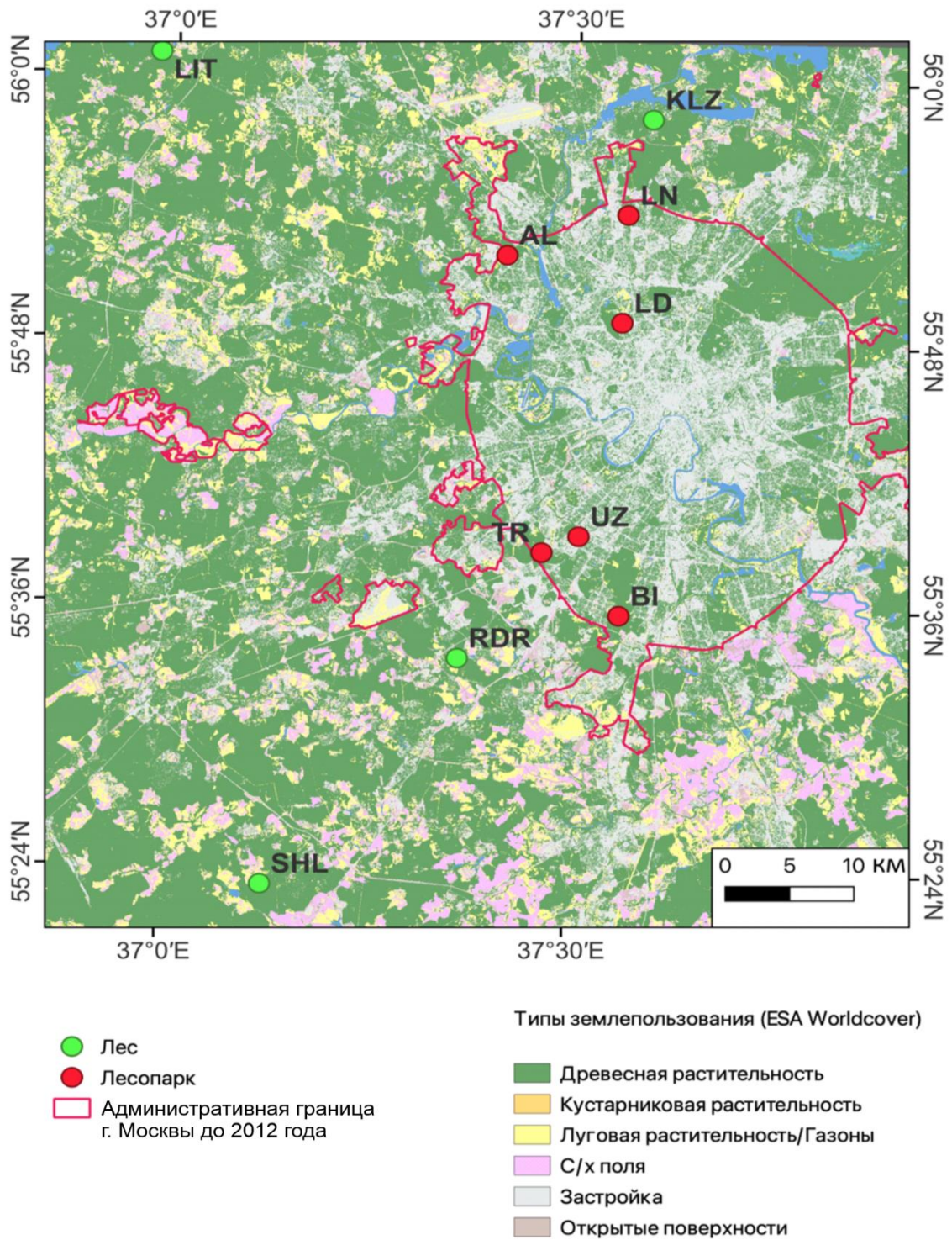


Рис. 12. Карта-схема расположения объектов исследования: городских лесопарков (LN, Лианозовский парк; AL, Алешкинский лес; LD, Лесная опытная дача; UZ, Юго-Западный лесопарк; TR, Ландшафтный заказник «Тропарёвский»; BI, Битцевский лесопарк) и пригородных лесов (LIT, Лесной массив близ Лыткино; KLZ, Клязьминский лес; RDR, лесной массив близ пос. Радиоцентр; SHL, «Шишкин лес»)

Табл. 21. Географические координаты и характеристика древесного и травяного ярусов в лесопарках Москвы (С, север; Ю, юг; В, восток; З, запад – районы города, площадь) и фоновых территориях (2020 г.)

Объект	Координаты (с.ш. / в.д.)	Древостой	Травяной ярус (доминирующие виды)
Алеш-кинский лес (С, 240 га)	55.867802/37.414247	1 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Acer Platanoides L.</i>	<i>Asarum europaeum</i> , <i>Utrica dioica</i> , <i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Aegopodium Podagraria</i> , <i>Glechoma Hederacea</i> , <i>Athyrium filix-femina</i> , <i>Mercurialis perennis</i>
	55.86966/37.421788	2 <i>Populus tremula</i> , 1 <i>Acer Platanoides L.</i>	<i>Ajuga reptans</i> , <i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Fragaria vesca</i> , <i>Glechoma Hederacea</i> , <i>Festuca Pratensis</i> , <i>Aegopodium Podagraria</i> , <i>Mercurialis perennis</i>
	55.865252/37.424107	1 <i>Tilia cordata Mill.</i>	<i>Mercurialis perennis</i>
	55.865312/37.419978	1 <i>Betula Alba</i> , 1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Aegopodium Podagraria</i> , <i>Festuca Pratensis</i> , <i>Fragaria vesca</i> , <i>Ajuga reptans</i>
	55.868428/37.414408	1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Asarum europaeum</i> , <i>Aegopodium Podagraria</i> , <i>Athyrium filix-femina</i>
Битцевский лесопарк (лес) (Ю, 2208.4 га)	55.595885/37.561968	1 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Tilia cordata Mill.</i>	<i>Carex pilosa Scop</i> , <i>Mercurialis perennis L.</i> , <i>Stellaria sp.</i>
	55.595892/37.559303	1 <i>Picea abies (L.) Kars</i> , 1 <i>Populus tremula L.</i> , 1 <i>Tilia cordata Mill.</i>	<i>Pulmonaria officinalis L.</i> , <i>Carex pilosa Scop</i> , <i>Impatiens parviflora DC.</i> , <i>Asarum europaeum L.</i>
	55.592915/37.553147	1 <i>Picea abies (L.) Kars</i> , 1 <i>Acer Platanoides L.</i> , 1 <i>Tilia cordata Mill.</i>	<i>Pulmonaria officinalis L.</i> , <i>Carex pilosa Scop</i> , <i>Asarum europaeum L.</i> , <i>Aegopodium podagraria L.</i>
	55.594327/37.557603	4 <i>Tilia cordata Mill.</i> , 1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Galeobdolon luteum L.</i> , <i>Pulmonaria officinalis L.</i> , <i>Carex pilosa Scop</i> , <i>Impatiens parviflora DC.</i>
	55.596175/37.563025	3 <i>Tilia cordata Mill.</i>	<i>Aegopodium podagraria L.</i> , <i>Dryopteris filix-mas (L.) Schot</i> , <i>Galeobdolon luteum L.</i> , <i>Pulmonaria officinalis L.</i> , <i>Carex pilosa Scop</i>
Лесная опытная дача (С, 257.1 га)	55.817972/37.558843	1 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Acer Platanoides L.</i>	<i>Galeobdolon luteum L.</i> , <i>Dryopteris filix-mas (L.) Schot</i>
	55.815573/37.547537	1 <i>Picea abies (L.) Kars</i> , 1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Galeobdolon luteum L.</i> , <i>Dryopteris filix-mas (L.) Schot</i>
	55.814887/37.541857	1 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Tilia cordata Mill.</i>	<i>Galeobdolon luteum L.</i> , <i>Carex pilosa Scop</i> , <i>Asarum europaeum L.</i> , <i>Aegopodium podagraria L.</i>
	55.81287/37.55025	2 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Galeobdolon luteum L.</i> , <i>Aegopodium podagraria L.</i> , <i>Carex pilosa Scop</i> , <i>Impatiens parviflora DC.</i>
	55.819803/37.557347	2 <i>Quercus Robur L.</i> , <i>Populus</i>	<i>Galeobdolon luteum L.</i> , <i>Impatiens parviflora DC.</i>

		<i>tremula L.</i>	
Лиано- зовский Парк (С-В, 16 га)	55.899745/37.563593	1 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Picea abies</i>	<i>Utrica dioca, Mercurialis perennis, Festuca Pratensis, Quercus Robur L.</i>
	55.8998/37.55886	2 <i>Betula Alba</i> , 1 <i>Acer Platanoides L.</i> , 1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Festuca Pratensis, Mercurialis perennis, Aegopodium Podagraria</i>
	55.900603/37.558287	1 <i>Populus tremula</i> , 1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Festuca Pratensis, Fragaria vesca, Utrica dioca, Glechoma Hederacea</i>
	55.896877/37.560283	1 <i>Populus tremula</i> , 1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Ajuga reptans (живуч), Ranunculus repens</i>
	55.895438/37.562412	1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Aegopodium Podagraria</i>
Ландша фтный заказ- ник Тропа- рёвский (3218.7 га)	55.643008/37.581855	1 <i>Tilia cordata Mill.</i> , 1 <i>Picea abies</i>	<i>Impatiens parviflora (нед), Acer Platanoides L, Utrica dioca</i>
	55.642363/37.462127	1 <i>Picea abies</i> , 1 <i>Betula Alba</i>	<i>Ajuga reptans, Acer Platanoides L</i>
	55.642672/37.459895	1 <i>Betula Alba</i> , 2 <i>Acer Platanoides L.</i>	<i>Ajuga reptans, Lamium galeobdolon, Oxalis corniculata, Festuca Pratensis, Aegopodium Podagraria</i>
	55.635303/37.480988	2 <i>Tilia cordata Mill.</i> , 1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Aegopodium Podagraria, Asarum europaeum, Galium odoratum, Festuca Pratensis, Acer Platanoides L.</i>
	55.635958/ 37.483993	1 <i>Tilia cordata Mill.</i>	<i>Aegopodium Podagraria, Asarum europaeum, Festuca Pratensis, Lamium galeobdolon</i>
Юго- Запад- ный лесо- парк (Ю-3, 102 га)	55.655633/37.510455	2 <i>Acer Platanoides L.</i> , 1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Acer Platanoides L.</i>
	55.654955/37.50662	1 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Ulmus laevis</i>	<i>Lamium galeobdolon, Aegopodium Podagraria, Acer Platanoides L., Ajuga reptans, Galium odoratum</i>
	55.655775/37.503607	1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Asarum europaeum, Lamium galeobdolon, Acer Platanoides L., Festuca Pratensis</i>
	55.660723/37.498357	1 <i>Tilia cordata Mill.</i> , 2 <i>Betula Alba</i>	<i>Lamium galeobdolon, Ajuga reptans</i>
	55.66084/37.499993	1 <i>Betula Alba</i> , 1 <i>Acer Platanoides L.</i>	<i>Asarum europaeum, Lamium galeobdolon, Aegopodium Podagraria, Utrica dioca, Acer Platanoides L., Ajuga reptans</i>
Клязьми нский лес (Фон, С-В, Мыти- щи)	55.972250/37.592283	2 <i>Populus tremula</i> , 1 <i>Picea abies</i> , 1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Lamium galeobdolon, Asarum europaeum, Mercurialis perennis (пролесн) , Athyrium filix-femina, Viola odorata, Glechoma Hederacea</i>
	55.968653/37.577585	2 <i>Picea abies</i> , 1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Asarum europaeum, Lamium galeobdolon, Glechoma Hederacea, Athyrium filix-femina, Mercurialis perennis, Festuca Pratensis</i>
	55.968067/37.572707	2 <i>Tilia cordata Mill.</i> , 1 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Picea abies</i>	<i>Mercurialis perennis, Lamium galeobdolon, Asarum europaeum, Glechoma Hederacea, Festuca Pratensis</i>
	55.963027/37.579443	2 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Populus</i>	<i>Pulmonaria officinali, Galium odoratum, Asarum europaeum, Athyrium filix-</i>

		<i>tremula</i> , 1 <i>Picea abies</i>	<i>femina</i> , <i>Viola odorata</i> ?, <i>Mercurialis perennis</i> , <i>Oxalis corniculata</i>
	55.962262/37.57551	2 <i>Quercus Robur L.</i> , 2 <i>Picea abies</i>	<i>Asarum europaeum</i> , <i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Glechoma Hederacea</i> , <i>Fragaria vesca</i> , <i>Athyrium filix-femina</i>
Лесной массив близ Лыткино (фон) (С-3)	56.016487/36.977357	1 <i>Acer Platanoides L.</i> , 1 <i>Picea abies</i>	<i>Pulmonaria officinali</i> , <i>Asarum europaeum</i> , <i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Festuca Pratensis</i> , <i>Oxalis corniculata</i> , <i>напоротник</i>
	56.017583/36.97799	2 <i>Populus tremula</i> , 1 <i>Acer Platanoides L.</i> , 1 <i>Picea abies</i>	<i>Festuca Pratensis</i> , <i>Pulmonaria officinali</i> , <i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Oxalis corniculata</i> , <i>Athyrium filix-femina</i>
	56.012248/36.974648	1 <i>Picea abies</i> , 1 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Festuca Pratensis</i> , <i>Oxalis corniculata</i> , <i>Equisetum arvense</i> , <i>Athyrium filix-femina</i> , <i>Asarum europaeum</i> , <i>Pulmonaria officinali</i>
	56.017508/36.982393	1 <i>Populus tremula</i> , 1 <i>Acer Platanoides L.</i> , 1 <i>Picea abies</i>	<i>Festuca Pratensis</i> , <i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Athyrium filix-femina</i> , <i>Fragaria vesca</i> , <i>Oxalis corniculata</i> , <i>Galium odoratum</i>
	56.015567/36.982131	1 <i>Populus tremula</i> , 1 <i>Picea abies</i>	<i>Festuca Pratensis</i> , <i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Viola odorata</i> , <i>Oxalis corniculata</i> , <i>Pulmonaria officinali</i>
Лесной массив близ пос. Радио-центр (фон)	55.561703/37.363892	1 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Picea abies</i>	<i>Acer Platanoides L.</i> , <i>Pulmonaria officinali</i> , <i>Ajuga reptans</i> , <i>Festuca Pratensis</i>
	55.56206/37.365942	1 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Tilia cordata Mill.</i>	<i>Asarum europaeum</i> , <i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Pulmonaria officinali</i> , <i>Festuca Pratensis</i> , <i>Athyrium filix-femina</i>
	55.56170/37.366317	2 <i>Quercus Robur L.</i>	<i>Asarum europaeum</i> , <i>Pulmonaria officinali</i> , <i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Festuca Pratensis</i> , <i>Ajuga reptans</i> , <i>Athyrium filix-femina</i>
	55.5617/37.365627	1 <i>Picea abies</i> , 1 <i>Betula Alba</i>	<i>Festuca Pratensis</i> , <i>Pulmonaria officinali</i> , <i>Athyrium filix-femina</i> , <i>Lamium galeobdolon</i>
	55.561478/37.36567	1 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Betula Alba</i>	<i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Ajuga reptans</i> , <i>Athyrium filix-femina</i>
Шишкин лес (фон) (Ю-3)	55.387742/37.128108	2 <i>Tilia cordata Mill.</i> , 1 <i>Populus tremula</i> , 1 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Picea abies</i>	<i>Festuca Pratensis</i> , <i>Tilia cordata Mill.</i> , <i>Quercus Robur L.</i>
	55.388202/37.129957	1 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Tilia cordata Mill.</i> , 1 <i>Populus tremula</i>	<i>Festuca Pratensis</i> , <i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Asarum europaeum</i> , <i>Pulmonaria officinali</i>
	55.387932/37.132783	4 <i>Tilia cordata Mill.</i> , 2 <i>Picea abies</i>	<i>Festuca Pratensis</i> , <i>Lamium galeobdolon</i> , <i>Asarum europaeum</i>
	55.388877/37.133173	1 <i>Tilia cordata Mill.</i> , 2 <i>Quercus Robur L.</i> , 1 <i>Populus tremula</i> , 1 <i>Picea abies</i>	<i>Asarum europaeum</i> , <i>Lamium galeobdolon</i>
	55.390003/37.134537	1 <i>Quercus Robur L.</i> , 2 <i>Populus tremula</i>	<i>Asarum europaeum</i> , <i>Pulmonaria officinali</i>

Применение таких мембран позволяет избежать активной сорбции поверхностью глинистых минералов и органо-минеральных комплексов почвы фосфатов, выделившихся в результате фумигации.

Определяли долю $C_{\text{мик}}$, $N_{\text{мик}}$ и $P_{\text{мик}}$ в общем содержании этих элементов ($C_{\text{мик}}:C$, $N_{\text{мик}}:N$, $P_{\text{мик}}:P$, %) в почве. Рассчитывали и отношение $C_{\text{мик}}\text{-СИД}:C$ (%).

Образование CO_2 почвой (базальное дыхание, БД), которое характеризует потенциальную скорость минерализации почвенного ОВ микроорганизмами, оценивали при 22°C (ISO 16072, 2002). Рассчитывали удельное дыхание микробной биомассы ($q\text{CO}_2 = \text{БД}/C_{\text{мик}}\text{-СИД}$) и удельную скорость минерализации общего С почвы (БД:С).

Дыхательный отклик микробиома почвы на внесение разных органических субстратов, иллюстрирующий его катаболическую активность, оценен техникой MicroRespTM (Campbell et al., 2003, Moscatelli et al., 2018). Образцы почвы (~0.5 г каждый) помещали в лунку (объем 945 мкл) специального планшета (96 лунок), в каждую из которых вносили питательные субстраты (всего 14) разных групп: углеводы (D-глюкоза, D-фруктоза, D-галактоза), карбоновые кислоты (L-аскорбиновая, лимонная, щавелевая), аминокислоты (глицин, L-лейцин, L-аргинин, α -аминомасляная и L-аспарагиновая кислоты), аминсахара (N-ацетилглюкозамин) и фенольные кислоты (сиреневая и ванилиновая). Каждый субстрат вносили в три лунки планшета (3 повторности). Затем, в лунки другого соответствующего верхнего планшета (объем лунки 450 мкл) помещали подготовленный индикаторный гель, в состав которого входит агар, крезоловый красный, хлорид калия и гидрокарбонат натрия. Планшет с почвой накрывали планшетом с индикаторным гелем и инкубировали 6 ч при 25°C . В процессе инкубации выделившийся из почвы CO_2 реагирует с индикаторным гелем, меняя его окраску (от розового до желтого). Изменение окраски геля измеряли на микропланшетном ридере («FilterMax F5», абсорбция, $\lambda 595$ нм). Единицы измерения абсорбции пересчитывали на дыхательный отклик микробиома в мкг С г^{-1} почвы ч^{-1} (Moscatelli et al., 2018).

Функциональное разнообразие микроорганизмов почвы дополнительно оценено индексом Шеннона: $H_{\text{CLPP}} = - \sum p_i \times \ln p_i$, где p_i – это отношение отклика микробного сообщества на внесение отдельного субстрата к сумме такового испытываемых субстратов (Moscatelli et al., 2018).

Микробиологические анализы выполнены в предынкубированных образцах почвы (60% полной влагоемкости, 72 ч, 25°C) (Environmental assessment of soil for monitoring..., 2008).

Статистика

Физические и химические показатели были оценены в двух повторностях, микробиологические – в трех, данные рассчитывали на вес сухой почвы (105°C, 8 ч). Пространственное варьирование почвенных и фитоценологических свойств в лесопарках и фоновых лесах оценивали коэффициентом вариации (КВ), который рассчитывали как отношение стандартного отклонения к среднему, выраженное в процентах. Значимость различий физических, химических и микробных свойств почв между лесами и лесопарками оценивали критерием Стьюдента в модификации Уэлча (t-критерий Уэлча). Для обобщения и визуализации пространственного варьирования изученных физических, химических и микробных свойств почв был выполнен анализ главных компонент (ГК). Предварительная подготовка экспериментальных данных для анализа ГК включала их нормирование (логарифмирование) и центрирование. Для выявления факторов пространственного варьирования изученных микробных свойств был выполнен анализ простой линейной регрессии, перед которым все экспериментальные данные были также приведены к нормальному распределению (логарифмирование). Статистическую обработку и визуализацию экспериментальных данных выполняли в среде программирования R 4.0.4 (R Core Team 2020).

1.2.3. Растительный покров, физические и химические свойства почвы

Фитоценологические, почвенные физические и химические свойства городских лесопарков и фоновых лесов приведены в табл. 22. Сомкнутость крон деревьев в лесопарках оказалась значимо выше, чем в естественных аналогах, однако проективное покрытие растительного опада - меньше. Кроме того, в городских лесопарках в отличие от их естественных лесов отмечены более высокие значения плотности почвы, рН и содержания нитратного азота ($N-NO_3^-$). Содержание аммонийного и общего N в почве значимо не различалось для изученных лесопарков и лесов. Было ожидаемо, что в почве лесопарков

содержание тяжелых металлов и кальция (Ca) будет выше по сравнению с таковым фоновых лесов, причем превышение для Ni, Zn, Pb и Cu составило в среднем 22, 26, 30 и 32% соответственно, для Ca - 12%.

Табл. 22. Фитоценоотические, почвенные (слой 0-10 см) физические и химические (доступные формы) показатели, коэффициент их пространственного варьирования (КВ) в лесопарках Москвы и их естественных аналогах. Среднее \pm стандартное отклонение, различие средних значимо при *** $p \leq 0.01$, **0.05, *0.1 (t-критерий Уэлча)

Показатель	ЕИ*	Лес (n=20)	КВ, %	Лесопарк (n=30)	КВ, %
Феноценоотические					
Полог деревьев	%	61.8 \pm 9.5	15	70.5 \pm 14.5***	21
Полог подлеска		11.7 \pm 12.1	103	17.7 \pm 13.1	74
Опад		87.2 \pm 15.9	18	76.3 \pm 15.1**	20
Травяной ярус		55.2 \pm 27.6	50	43.3 \pm 25.5	59
Физические					
Плотность	г см ⁻³	0.82 \pm 0.14	16	0.91 \pm 0.20*	22
Песок (0.05-2.00 мм)	%	21.8 \pm 6.6	30	22.5 \pm 6.5	29
Ил (0.002-0.05 мм)		70.5 \pm 5.7	8	69.5 \pm 5.7	8
Химические					
pH		5.0 \pm 0.2	4	5.2 \pm 0.4*	7
C	г кг ⁻¹	36.3 \pm 4.2	11	38.0 \pm 8.2	21
N		2.5 \pm 0.3	12	2.7 \pm 0.6	22
K		15.8 \pm 0.6	4	15.8 \pm 1.1	7
C/N		14.6 \pm 1.5	10	14.3 \pm 1.2	8
N-NO ₃ ⁻	мг кг ⁻¹	12.4 \pm 13.2	106	26.2 \pm 20.7***	79
N-NH ₄ ⁺		26.2 \pm 10.8	41	24.2 \pm 12.7	52
P		631.4 \pm 152.0	33	696.5 \pm 217.1	28
C _{дост}	мкг г ⁻¹	167.3 \pm 78.9	47	156.5 \pm 74.5	48
N _{дост}		129.6 \pm 72.2	56	97.5 \pm 33.4*	34
P _{дост}		7.5 \pm 1.9	25	9.3 \pm 3.9	42
K _{дост}		47.6 \pm 19.7	41	56.9 \pm 23.2	40
Mn	мг кг ⁻¹	1052 \pm 358	34	991 \pm 249	25
Cu		16.7 \pm 2.8	17	24.7 \pm 6.2***	25
Pb		17.6 \pm 2.7	15	25.1 \pm 8.3***	33
Ni		19.9 \pm 2.8	14	25.4 \pm 6.3***	25
Zn		58.1 \pm 6.9	12	78.9 \pm 20.8***	26
Ca		4839 \pm 417	9	5472 \pm 1160***	21

*ЕИ, единица измерения

Пространственная вариабельность большинства изученных свойств почвы лесопарков и фоновых лесов оказалась относительно невысокой (КВ 4-54%, в среднем 25%), за исключением содержания в почве N-NO₃⁻ (КВ 79-106%).

Анализ, проведенный методом ГК, позволил обобщить и визуализировать изменение относительно друг друга фитоценологических и почвенных свойств в изученных лесопарках и фоновых лесах. Первые две ГК, с которыми связана наибольшая вариация экспериментальных данных, объясняют суммарно лишь 39% общей изменчивости всех изученных свойств (рис. 13). Распределение точек исследования вдоль ГК 1 связано, в первую очередь, с варьированием содержания в почве тяжелых металлов, Са и общего С (корреляция с осью $r^2 = 0.53-0.82$), вдоль ГК 2 – с изменением содержания ила и песка, а также значения рН ($r^2 > 0.47-0.59$). В целом ординация данных в пространстве двух ГК демонстрирует отсутствие четкой дифференциации между лесопарками и их естественными аналогами по изученным фитоценологическим и почвенным свойствам. Однако в лесопарках по сравнению с фоновыми лесами отмечается большая вариация содержания в почве тяжелых металлов, Са и С (распределение точек вдоль ГК 1).

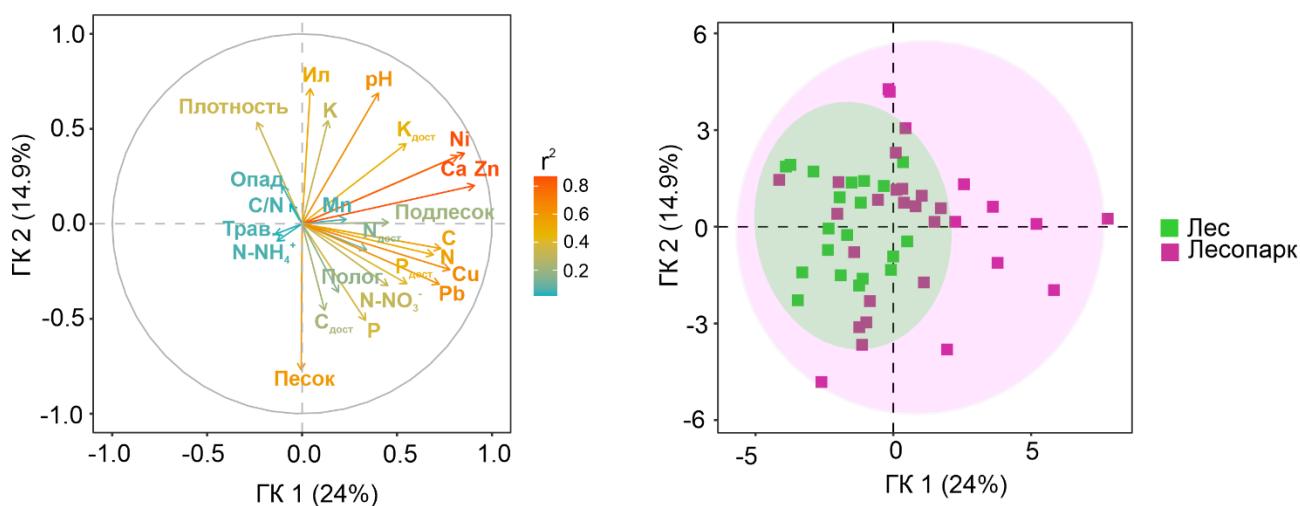


Рис. 13. Результат анализа главных компонент для фитоценологических и почвенных (слой 0-10 см) свойств изученных лесопарков и фоновых лесов ($n=50$; слева – корреляционная диаграмма, справа – ординация точек исследования)

Таким образом, влияние урбанизации на изменение экологических условий лесных экосистем, проявляется, главным образом, в уменьшении доли лесного опада, увеличении плотности почвы, значения рН, содержания $N-NO_3^-$ и тяжелых металлов. Кроме того, в лесопарках возрастает пространственная гетерогенность содержания в почве тяжелых металлов, Са и общего С, что связано, очевидно, с неравномерным распределением

антропогенной нагрузки в лесопарковых экосистемах мегаполиса (расстояние от источника загрязнения, интенсивность рекреации, особенность мероприятий по сбору опада). Мы полагаем, что все эти изменения могут существенно повлиять на функционирование почвенного микробиома, а значит и на интенсивность и направленность почвенных процессов, связанных с циклами биофильных элементов.

1.2.4. Микробные свойства почвы

Содержание основных биофильных элементов в микробной биомассе и их доля в общем почвенном пуле

Сравнительный анализ содержания основных биофильных элементов в микробной биомассе почв показал, что в лесопарках выявлено значимое снижение величин $C_{\text{мик}}\text{-СИД}$ и $C_{\text{мик}}$ (на 14 и 25%) по сравнению с фоновыми лесами, в то время как для $N_{\text{мик}}$ и $P_{\text{мик}}$ не отмечено существенных изменений (табл. 23). Кроме того, в лесопарках по сравнению с фоновыми лесами обнаружено значимое снижение доли $C_{\text{мик}}$ и $N_{\text{мик}}$ в общем почвенном пуле этих элементов ($C_{\text{мик}}/C$ и $N_{\text{мик}}/N$), что может указывать на их меньшую доступность для микроорганизмов. Полученный вывод подтверждается также значимо низкой скоростью БД и удельной минерализацией почвенного С (БД/С) в почвах лесопарков по сравнению с их естественными аналогами (снижение на 24-26%). При этом важно отметить, что доступность Р почвенным микроорганизмам (показатель $P_{\text{мик}}/P$) не меняется значимо от фоновых лесов к лесопаркам. Удельное дыхание микробной биомассы ($q\text{CO}_2$) не различается также для почв лесопарков и фоновых аналогов.

Для обобщения и отображения пространственной вариации изученных микробных свойств почв лесопарков и фоновых лесов был выполнен анализ ГК (рис. 14). Первые две ГК объясняют суммарно 66% общей изменчивости экспериментальных данных. Причем, распределение точек исследования вдоль ГК1 связано, главным образом, с изменением в почвах $C_{\text{мик}}$, $N_{\text{мик}}$, $C_{\text{мик}}/C$ и $N_{\text{мик}}/N$ (корреляция с осью $r^2=0.81-0.89$), вдоль ГК2 –БД и БД/С (корреляция с осью $r^2=0.57-0.69$). В целом для этих показателей характерно одинаково высокое варьирование как внутри фоновых лесов, так и лесопарков. Поэтому ординация данных не показала четкой дифференциации между лесопарками и фоновыми лесами (рис. 14, справа).

Табл. 23. Микробиологические показатели ($C_{\text{мик-СИД}}$, углерод микробной биомассы по методу субстрат-индуцированного дыхания; $C_{\text{мик}}$, $N_{\text{мик}}$ и $P_{\text{мик}}$, микробные элементы по методу фумигации-экстракции; БД, базальное дыхание) и их отношения к общим пулам С, N и P почвы для фоновых лесов и лесопарков Москвы (среднее \pm стандартное отклонение, различие средних значимо при $***p \leq 0.01$, $**0.05$, $*0.1$)

Показатель	Единица измерения	Лес (n=20)	КВ, %	Лесопарк (n=30)	КВ, %
$C_{\text{мик-СИД}}$	мкг г ⁻¹	990 \pm 266	27	849 \pm 296*	35
$C_{\text{мик}}$		930 \pm 366	39	694 \pm 249**	36
$N_{\text{мик}}$		135 \pm 84	62	97 \pm 71 [†]	73
$P_{\text{мик}}$		52 \pm 31	60	56 \pm 35	62
$C_{\text{мик-СИД}}/C$	%	2.72 \pm 0.68	25	2.30 \pm 0.90*	39
$C_{\text{мик}}/C$		2.54 \pm 0.84	33	1.85 \pm 0.58***	31
$N_{\text{мик}}/N$		5.40 \pm 3.24	60	3.69 \pm 2.46**	67
$P_{\text{мик}}/P$		8.34 \pm 6.15 ^{††}	74	8.63 \pm 6.47	75
БД	мкг С г ⁻¹ ч ⁻¹	1.46 \pm 0.44	30	1.11 \pm 0.37***	33
БД/С	мкг С-СО ₂ г ⁻¹ С ч ⁻¹	40 \pm 10	25	29 \pm 7 ***	24
$q\text{CO}_2$ (БД/ $C_{\text{мик-СИД}}$)	мкг С мг ⁻¹ $C_{\text{мик}}$ ч ⁻¹	1.57 \pm 0.58	37	1.40 \pm 0.42	30

[†] экстремально высокое $N_{\text{мик}}$ (564 мкг г⁻¹) исключено (точка № 2, Лесная опытная дача)

^{††} экстремально высокое $P_{\text{мик}}:P$ (37.4%) исключено (точка № 3, Шишкин лес)

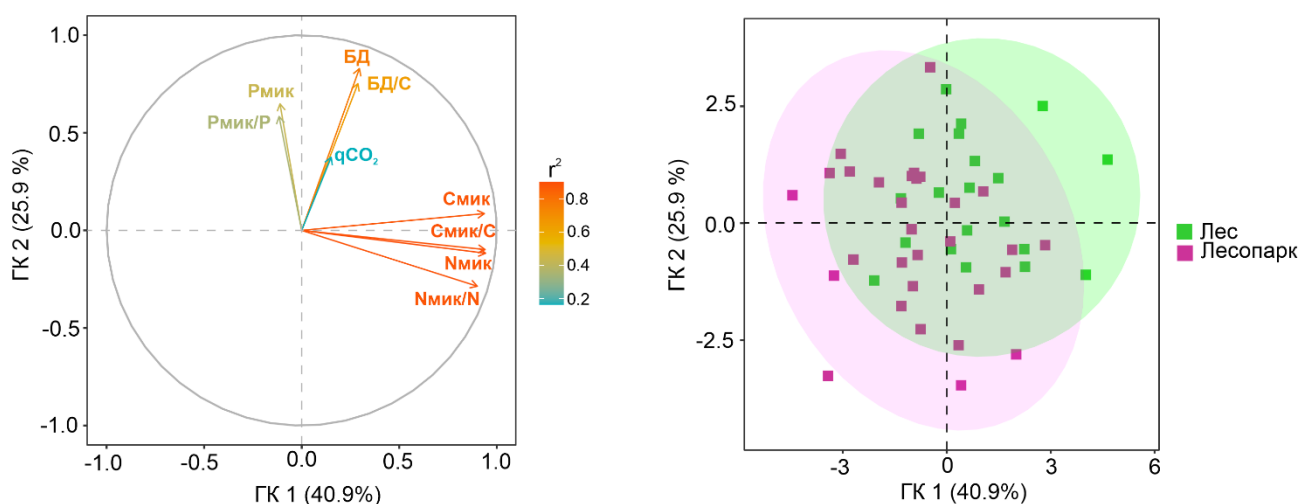


Рис. 14. Результат анализа главных компонент для микробных свойств почвы (слой 0-10 см) изученных лесопарков и фоновых лесов ($n=50$; слева – корреляционная диаграмма, справа – ординация точек исследования)

Регрессионный анализ выявил, что основными факторами (драйверами) пространственного варьирования микробных показателей почвы ($C_{\text{мик}}$, $N_{\text{мик}}$, $C_{\text{мик}}/C$, $N_{\text{мик}}/N$, БД, БД/С) являются обилие растительного опада и содержание в почве доступного С (13-35% объясненной дисперсии; табл. 24). Кроме того, значимыми факторами являются также содержание в почве других пулов питательных элементов (С, N, $N_{\text{дост}}$, Р), тяжелых металлов (Cu, Pb), ила и значение рН. Среди выявленных зависимостей следует отдельно подчеркнуть отрицательное влияние тяжелых металлов (Cu, Pb) на скорость минерализации органического С почвы (БД/С), а также ухудшение экофизиологического показателя почвенного микробиома ($q\text{CO}_2$) при увеличении содержания Р и значения кислотности.

Табл. 24. Объясненная вариация (%) изученных микробных свойств почвы лесопарков и фоновых лесов ($n=50$; даны только значимые факторы при $p \leq 0.01$; простая линейная регрессия)

Показатель	$C_{\text{мик}}$	$N_{\text{мик}}$	$R_{\text{мик}}^*$	$C_{\text{мик}}:C$	$N_{\text{мик}}:N$	$R_{\text{мик}}:P$	БД	БД:С	$q\text{CO}_2$
Опад	21.5	8.9	9.2	12.6	4.0	9.9	21.6	14.8	0.0
С	10.4	1.3	6.4	3.0 [†]	1.5 [†]	1.6	25.2	0.0 [†]	3.8
N	3.4	0.0	5.4	6.8 [†]	7.8 [†]	1.2	26.3	0.5	8.5
P	0.1	0.1	0.0 [†]	1.4 [†]	0.0	13.8[†]	1.7	0.0 [†]	25.1
$C_{\text{дост}}$	31.3	35.2	0.4	22.9	27.9	0.0	1.2	0.0	6.0
$N_{\text{дост}}$	11.0	2.9	2.6	2.9	0.2	1.0	18.6	8.7	6.0
рН	0.0 [†]	0.1 [†]	0.8	0.6 [†]	1.0 [†]	2.8	1.3	0.5	28.7[†]
Cu	0.6 [†]	0.2	0.2	7.8 [†]	0.2 [†]	0.4 [†]	2.2 [†]	16.7[†]	0.7
Pb	0.0 [†]	2.1	0.0	4.1 [†]	0.7	0.8 [†]	3.5 [†]	19.0[†]	0.1
Са	2.9	0.3	7.9	2.4 [†]	3.0 [†]	4.5	13.6	0.2	4.0 [†]
Ил	0.3 [†]	4.8	9.2	0.2 [†]	4.7 [†]	12.6	0.6	1.2	9.2 [†]

[†]отрицательная регрессионная зависимость

*значимых факторов не обнаружено

Таким образом, урбанизация лесных территорий в изученной биоклиматической зоне приводит к снижению содержания углерода микробной биомассы в почве, ее дыхательной активности, а также доступности почвенных пулов углерода и азота микроорганизмам ($C_{\text{мик}}/C$, $N_{\text{мик}}/N$, БД/С). Эти изменения связаны, главным образом, с уменьшением поступающих в почву растительных остатков в виде лесного опада и, как следствие, уменьшением в ней содержания доступных форм углерода. Кроме того, снижение доступности почвенного углерода микроорганизмам (БД/С) в условиях города связано также с отрицательным влиянием повышенной концентрации тяжелых металлов (Cu, Pb) в почве. В

целом следует отметить, что все обнаруженные микробиологические изменения почвы лесопарков по сравнению с фоновыми лесами связаны, главным образом, с их углеродным и азотным циклами, однако для фосфорного цикла ($R_{\text{мик}}$, $R_{\text{мик}}/P$) значимых изменений не обнаружено.

Катаболическая активность микробиома почвы

Дыхательный отклик микроорганизмов на внесение С-содержащих субстратов в почве лесопарков оказался сопоставим с таковым фоновых лесов, что подтвердило нашу вторую гипотезу исследования (рис. 15 А-Д). Наибольший микробный отклик отмечен для группы углеводов (медиана 13.6 и 12.0 $\text{мкг С г}^{-1} \text{ч}^{-1}$ для лесов и лесопарков) и карбоновых кислот (15.2 и 14.2 $\text{мкг С г}^{-1} \text{ч}^{-1}$), меньший – для аминокислот (5.1 и 5.2 $\text{мкг С г}^{-1} \text{ч}^{-1}$), фенольных кислот (3.0 и 3.4 $\text{мкг С г}^{-1} \text{ч}^{-1}$) и аминсахара (4.6 и 5.5 $\text{мкг С г}^{-1} \text{ч}^{-1}$). Индекс функционального разнообразия почвенного микробиома (H_{CLPP}), отражающий равномерность утилизации изученного спектра органических соединений микроорганизмами, не различался значимо между лесопарками и фоновыми лесами (рис. 15 Е).

Регрессионный анализ выявил, что общими драйверами микробного отклика на внесение в почву углеводов, аминокислот и аминсахара являются содержание $K_{\text{дост}}$ и Са (12-32% объясненной дисперсии, табл. 25). Дополнительными факторами микробного отклика на углеводы и аминсахара оказались рН почвы и содержание тяжелых металлов (Ni, Zn). В целом, для выявленных зависимостей характерна прямо пропорциональная связь (с увеличением значения фактора возрастает микробный отклик). Следует отметить также, что значимых драйверов ($p \leq 0.01$) для микробного отклика на карбоновые и фенольные кислоты не выявлено.

Таким образом, преобразование естественных лесов в городские лесопарки не приводит к значимым изменениям способности микробиома почв утилизировать разные группы органических соединений, что иллюстрируется и индексом его функционального разнообразия. Пространственное варьирование катаболической активности микробиома во многом обуславливалось содержанием в почве доступных форм калия, кислотнo-основным свойством (значение рН и коррелирующего с ним содержания Са) и содержанием Ni и Zn.

Полученные результаты подтверждают полученный ранее вывод о ключевой роли С почвы и его доступной формы, определяющих минерализацию ОВ и иммобилизацию биофильных элементов в микробной биомассе.

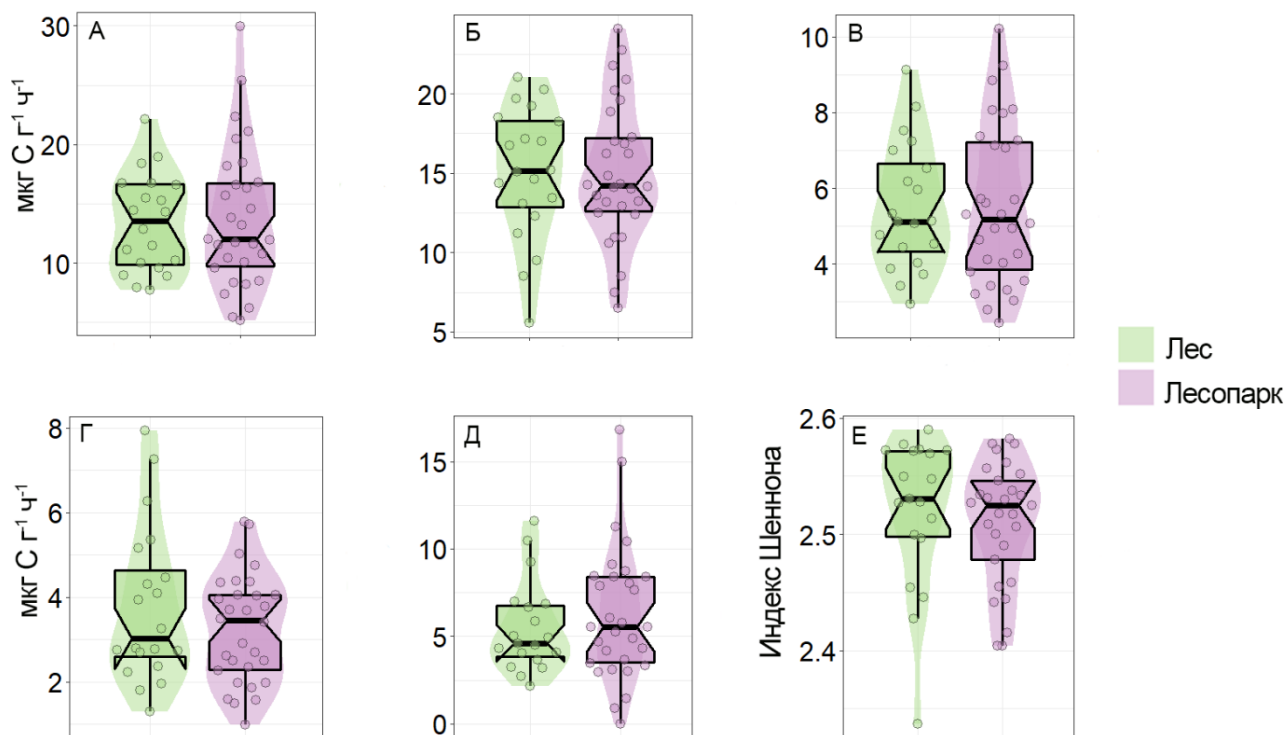


Рис. 15. Распределение дыхательного отклика микробного сообщества почвы городских лесопарков и фоновых лесов (усредненное значение) на внесение органических субстратов: углеводов (А), карбоновых кислот (Б), аминокислот (В), фенольных кислот (Г), аминоксахара (Д); индекс разнообразия Шеннона (Е)

Табл. 25. Объясненная вариация (%) скорости микробной утилизации различных групп органических соединений в почве изученных лесопарков и фоновых лесов ($n=50$; даны только значимые факторы при $p \leq 0.01$; простая линейная регрессия)

Показатель	Углеводы	Карбон.*	Амин.	Аминосакх.	Фенол.*
Опад	3.1	1.6	8.3	3.3	8.0
С	5.9	0.5	8.6	14.0	0.0
К _{дост}	17.9	4.5	12.7	22.9	0.0 [†]
pH	18.3	1.1	7.3	24.5	3.5 [†]
Ni	14.3	3.7	7.1	18.2	1.4 [†]
Zn	9.4	1.7	3.2	16.8	1.1 [†]
Ca	22.5	2.9	12.3	31.8	0.7 [†]

Карбон., карбоновые кислоты; Амин., аминокислоты; Аминосакх., аминоксахара; Фенол., фенольные кислоты

[†] отрицательная регрессионная зависимость

*значимых факторов не обнаружено

Обсуждение результатов

Биофильные элементы почвы и их доступность микроорганизмам в условиях урбанизации

Мы не обнаружили различий в содержании общих пулов биофильных элементов в почвах городских лесопарков и фоновых лесов, что не подтвердило наши предположения об их дисбалансе в условиях урбанизации (табл. 22). При этом, в городских лесопарках отмечалось снижение их доступности почвенным микроорганизмам, выраженное в значимом уменьшении отношений $C_{\text{мик}}/C$ и $N_{\text{мик}}/N$. Такие изменения связаны очевидно с уменьшением лесного опада в городских условиях (табл. 23), в том числе и вследствие возможной рекреационной нагрузки (вытаптывание, систематическая уборка и др.), а также - закономерным снижением содержания в почве растворимых форм С – важного источника доступных питательных элементов и энергии для почвенных микроорганизмов (Gmach et al., 2020). Следует отметить, что содержание в почве доступных соединений С и N представляет собой определенный баланс между их минерализацией и иммобилизацией в микробной биомассе (Prieto-Fernandez et al., 1998). Поэтому периодическое обогащение почвы легкодоступным органическим субстратом в виде корневых экссудатов или продуктов разложения растительных остатков (например, при вымывании из лесной подстилки), приводит к увеличению численности микроорганизмов (Gmach et al., 2020). Кроме того, возникающий при этом прайминг-эффект способствует усилению микробной минерализации более сложного ОВ почвы (Kuzuakov et al., 2000), что, в свою очередь, может привести к увеличению в нем доли $C_{\text{мик}}$ и $N_{\text{мик}}$. Поэтому большее поступление растительных остатков в почву изученных фоновых лесов способствовало и более ускоренной минерализации почвенного ОВ. Таким образом, нарушение естественного восполнения почвенных запасов ОВ в лесопарках Москвы вследствие сбора и вывоза опавшей листвы является главным «триггером» снижения биогенности их почв (обилия микробной биомассы) и интенсивности изменения почвенных циклов С и N. Однако в процессе урбанизации может наблюдаться и обратная тенденция – интенсификация почвенных циклов биогенных элементов, о чем свидетельствуют результаты многочисленных научных работ (Chen et al., 2014; Enloe et al., 2015; Mgelwa et al., 2019). Так, для городских лесопарков Флориды (США) отмечалось повышенное содержание в почве микробной биомассы и ее минерализационной активности по сравнению с таковыми естественных лесов (Enloe et al., 2015). Аналогичные тренды

выявлены и для городских лесопарков Китая (Chen et al., 2014; Mgelwa et al., 2019). Причем, в работе Mgelwa et al. (2019) была показана ключевая роль растворимых пулов ОВ почвы в изменении содержания ее микробной биомассы ($C_{\text{мик}}$; $N_{\text{мик}}$) в городских лесопарках, что согласуется с результатами нашего исследования. В то же время мы не обнаружили значительного изменения почвенных свойств городских лесопарков, связанных с циклом Р, хотя ожидали увеличение его содержания в городских почвах Москвы. В городские экосистемы Р может поступать с пищевыми остатками и различными антропогенными отходами (Zhang et al., 2001; Qin et al., 2019), а его избыточное содержание может стать источником загрязнения и городских водоемов. Ранее нами показано, что дополнительное поступление Р характерно для селитебных и промышленных зон Москвы, что связано с применением минеральных удобрений и органических субстратов, содержащих большое количество биогенных элементов (Ivashchenko et al., 2019; Ivashchenko et al., 2021), однако практика содержания лесопарковых зон в мегаполисе, по-видимому, не предполагает такого воздействия (Постановление Правительства N 743).

Дыхательная активность микробиома почвы и факторы урбанизации

Как и ожидалось, скорость базального дыхания почвы (минерализационная активность) оказалась существенно ниже в лесопарках по сравнению с фоном, что согласуется с полученным результатом о снижении содержания CN в микробной биомассе (табл. 23). Мы полагали, что дополнительное поступление NP в почву городских лесопарков будет основным драйвером снижения ее микробной минерализационной активности. Действительно, в почве городских лесопарков выявлено повышенное содержание нитратного азота по сравнению с фоном (табл. 22), что мы связываем с его дополнительным поступлением от промышленных объектов и автотранспорта. Такая особенность отмечена и для других городов в умеренной и тропической климатической зонах (Мошкина, Мамай, 2016; Cusack et al., 2015). В научной литературе имеются сведения о влиянии дополнительного поступления азота на динамику почвенного С (Schlesinger et al., 2011; Cusack et al., 2015). Так, обогащение почвы нитратами в городе тропической зоны способствовало уменьшению активности гидролитических ферментов (Cusack et al., 2015), что может быть причиной и замедления дыхательной активности микробиома, которое

отмечают в различных исследованиях (Bowden et al., 2004; Mo et al., 2008). В то же время, в литературе имеются сведения и об отсутствии эффекта дополнительного поступления азота на микробную активность почвы (Brenner et al., 2005; Allison et al., 2008). В нашем исследовании снижение дыхательной активности микробного сообщества в лесопарках мегаполиса в большей степени связано с уменьшением растительного опада (табл. 21, 22) и, как следствие, снижением доли лабильного пула ОВ в почве. При этом внесение различных легкодоступных источников С в лесопарковые почвы стимулировало активность микробиома, которая соответствовало таковой естественных лесных почв (рис. 24). Это указывает на высокий потенциал микробного сообщества почв городских лесопарков к минерализации ОВ почвы при условии достаточного поступления доступных форм углерода, например, в результате разложения листовного опада или корневой экссудации. Примечательно, что доступность ОВ почвы, которую мы оценили через отношение дыхательной активности к содержанию С в почве (БД:С), в лесопарках оказалась существенно ниже, чем в фоновых лесах (табл. 22), что определялось повышенным содержанием тяжелых металлов - Cu и Pb (табл. 23). В научной литературе сведения о влиянии тяжелых металлов на микробную активность городских почв неоднозначны (Васенев и др., 2013; Castaldi et al., 2004), поскольку оно определяется их концентрацией, долей биодоступных форм, продолжительностью загрязнения, устойчивостью микробного сообщества и другими факторами (Guo et al., 2017; Hu et al., 2021). Так, в краткосрочном лабораторном эксперименте, показано, что внесение в конструкторзем тяжелых металлов (Cd, Cu, Pb) от 0 до 200 их ориентировочно-допустимой концентрации (ГН-2.1.7.2511-09, 2006 б) способствовало увеличению его микробного дыхания и дыхания на единицу С микробной биомассы (Васенев и др., 2013). Другие авторы при исследовании городских экосистем отмечают, напротив, снижение микробного дыхания на единицу С почвы загрязненной тяжёлыми металлами (Castaldi et al., 2004). Считают, что в загрязнённых почвах микробиом адаптируется к стрессовым условиям (Azarbad et al., 2016), что требует его определенных энергетических затрат. Следовательно, энергия на рост микроорганизмов и синтез ферментов для анаболических и катаболических процессов расходуется более экономно (Killham, 1985; Castaldi et al., 2004). Поэтому есть основания полагать, что вынос С (основной источник энергии) с листовным опадом в городских лесах может значительно снизить устойчивость

их почвенного микробного сообщества к загрязнению тяжёлыми металлами (Kuan et al., 2007).

Таким образом, наша первая гипотеза о снижении дыхательной активности и доли CNP микробной биомассы в общем пуле этих элементов в почве лесопарков подтвердилась. Однако такое изменение было связано с уменьшением лесного опада и содержания доступного С в почве, а не с дополнительным поступлением N и P, как мы предполагали. При этом дополнительное внесение С в виде легкодоступных субстратов стимулировало микробную активность почв лесопарков уровне таковой фоновых лесов, что полностью подтверждает нашу вторую гипотезу и полученный результат о ключевой роли С в городских экосистемах.

Итак, лесопарки являются ключевым компонентом городской зеленой инфраструктуры. Их экологическая и природоохранная значимость определяется большей площадью и менее значительными антропогенными трансформациями в сравнении с другими объектами городского озеленения и благоустройства. Занимая промежуточное положение между городскими и естественными экосистемами, лесопарки традиционно являются востребованными территориями для экологического мониторинга и оценки состояния растительности и почв. В то же время, антропогенное воздействие, рекреационная нагрузка, мероприятия по содержанию и уходу, приводят к изменениям потоков вещества и энергии в экосистемах лесопарков, что заметно отражается в содержании биофильных элементов и их микробной доступности.

Проведенный комплексный сравнительный анализ почв лесопарков Москвы и соответствующих фоновых лесов выявил близкие значения многих традиционно измеряемых физико-химических показателей (гранулометрический состав, C:N, содержание P и K), однако другие показатели в условиях города характеризуются значимым снижением (на 30-60%) - базальное дыхание и микробная доступность С и N. При этом способность микробного сообщества почв изученных экосистем разлагать определенные органические соединения, выраженная его дыхательным откликом, значимо не различалась, а основным лимитирующим фактором этой способности оказалось снижение поступления опада и содержания доступного С в лесопарках. Таким образом, влияние урбанизации на лесные

экосистемы в первую очередь привело к изменению микробных индикаторов почвенного цикла С и N, а не Р. Выявленные закономерности определяются, по-видимому, существующей практикой содержания и ухода за зелеными насаждениями, регламентирующей, в частности, необходимость уборки и утилизации опавшей листвы. Полученные результаты ставят под сомнение применение такого подхода в городских лесопарках. В контексте актуальной темы сохранения баланса углерода и достижения углеродной нейтральности современные подходы, основанные на природоподобных решениях, и, в частности, на сохранении естественных процессов поступления, минерализации и микробного поглощения биофильных элементов, представляют более перспективными.

Глава 2. Свойства городских почв в условиях их преобразования

2.1. Свойства городских почв с разной историей землепользования

Во всем мире площадь городов занимает немногим более 2% земной поверхности. (Grimm et al., 2000; Svirejeva-Nopkins et al., 2004) и возрастает примерно на 20000 км² в год (Holmgren 2006). Более половины населения мира проживает в городах и, по прогнозам, к 2050 году городское население достигнет двух третей населения Земли (UN, 2007; 2019). Урбанизация совпадает с существенными изменениями в растительности и почвах. Практика озеленения городов и их управление влияет на кислотность почвы и баланс ее питательных веществ (Строганова и др., 1997; Yang, Zhang 2015; Romzaykina et al., 2017). Использование компоста и других органических материалов для инженерии городских почв увеличивает поступление легкоминерализуемого углерода (C) и азота (N) (Lorenz, Lal, 2009; Shchepeleva et al., 2017). К тому же городские почвы подвержены сильным антропогенным воздействиям (механическое нарушение, уплотнение, загрязнение), что влияет на функции городской почвы и, что наиболее важно, на ее микробные свойства (Glanz, 1995; Doran, 2002; Добровольский, Никитин, 2012).

Почвенные микроорганизмы чрезвычайно важны для функционирования почв и выполнения ими экосистемных услуг (сервисов), включая круговорот C, N и других питательных элементов, выбросов парниковых газов и сохранения биоразнообразия (Blum, 2005; Robinson et al., 2013; Bouma, 2014). Почвенная микробная биомасса, дыхание и связанные с ними показатели доступности микробного C и эффективности его потребления являются хорошими показателями долгосрочных процессов в органическом веществе почвы (Nielsen, Winding, 2002; Murugan et al., 2014; Yang et al., 2016). По сравнению с естественными и сельскохозяйственными почвами, микробные свойства городских почв остаются недостаточно изученными и это показано в глобальных и региональных обзорах научной литературы (Bond-Lamberty, Thomson, 2010). Микробные свойства городской почвы изучались в разных частях мира, например, в Абердине, Шотландия (Yang et al., 2006); Москве, Россия (Васенев и др., 2012) и Сингапуре, Сингапур (Ghosh et al., 2016). Результаты исследований по оценке микробной биомассы, скорости базального (микробного) дыхания и значения микробного метаболического коэффициента в почве городов существенно различаются из-за их высокой неоднородности (гетерогенности). Во многих исследованиях предпринимались

попытки описать и объяснить неоднородность микробиологических свойств городских почв такими факторами, как близость к промышленным предприятиям и автомагистралям (Papa et al., 2010); функциональное зонирование, например, промышленное, жилое или общественное (Wang et al., 2011); или методы управления почвой (Poulsen et al., 2013). Однако о влиянии истории землепользования на микробные свойства городских почв известно совсем немного.

Историческое землепользование признано одним из основных факторов, влияющим на морфологические, химические и биологические свойства почв. Сообщалось о существенных различиях в микробной биомассе почвы и ее дыхании, например, на залежах (заброшенных пахотных землях и пастбищах) (Nagano et al., 2012), пастбищах, созданных на осушенных топях и болотах (Brouns et al., 2016) и на участках лесовосстановления по сравнению с естественными лесными массивами (Mackay et al., 2016). Однако влияние истории землепользования на микробные свойства городской почвы редко исследовалось. В некоторых работах сравнивали микробные свойства почвы для разного времени ее урбанизации (Scharenbroch et al., 2005; Selhorst, Lal, 2011), но авторы не учитывали ее бывшее землепользование. Отсутствие данных об истории землепользования является значительным пробелом в изучении городских почв и особенно для недавно урбанизированных территорий, где влияние истории землепользования более значительно по сравнению с современным.

«Новая Москва» — крупнейший реализуемый урбанистический проект в России. В 2012 году в официальные границы города Москвы была включена территория площадью более 1500 км², и в ближайшие десятилетия на этой территории ожидается стремительная урбанизация. В нашем исследовании проанализировано влияние истории землепользования (леса, естественные пастбища и пашня) на содержание микробной биомассы и скорость микробного дыхания городских почв Новой Москвы. Проверены три следующие гипотезы: i) микробные свойства городских и негородских почв различаются, ii) на микробные свойства городских почв влияет история землепользования, и iii) влияние истории землепользования на микробные свойства городской почвы различается для ее верхнего и нижнего слоев.

2.1.1. Территория Новой Москвы и изменение ее землепользования

Новая Москва — территория площадью 1500 км², вошедшая в 2012 г. в правовые границы Московского мегаполиса. Площадь Москвы до 2012 г. составляла 1070 км² и

занимала территорию в пределах МКАД. Быстрый рост населения мегаполиса привел к перегруженности дорог и были приняты меры по перераспределению потоков людей и автомобилей (Argenbright, 2013). В результате присоединения новой территории Московский мегаполис расширился в 2.4 раза на юго-западном направлении и достиг границы соседней Калужской области.

Новая Москва расположена в центре Восточно-Европейской равнины (55° с.ш.; 37° в.д.). Высота территории над уровнем моря составляет в среднем 180 м, климат умеренно-континентальный со среднегодовой температурой 4-5°C. Постоянный снежный покров обычно держится с конца декабря до середины апреля, хотя часто случаются оттепели, вызванные атлантическими и реже средиземноморскими циклонами. Средняя высота снежного покрова - 30-45 см, глубина промерзания почвы - 65-75 см. Среднегодовая температура воздуха за последние 30 лет возросла почти на 1°C. Местные южнотаежные виды растений часто заменены интродуцированными: *Tilia*, *Pópulus*, *Ácer*, *Castanea*, *Bétula* и другими. Почвы Новой Москвы преимущественно Albic Retisols сформирована на моренных суглинках и флювиогляциальных песках (Шишов, Войтович, 2002; Vasenev et al., 2017 a).

Метод анализа изменения землепользования и картирование урбанизации

Урбанизация Новой Москвы происходила в течение нескольких последних десятилетий, за этот период были основаны или значительно расширены основные части городской территории (округа). С 2012 г. на территории Новой Москвы увеличились процессы ее урбанизации, что привело к освоению (изменению) бывших залежных, сельскохозяйственных и лесных угодий.

Для анализа изменений землепользования в Новой Москве и выделения недавно урбанизированных территорий был применен метод ретроспективного анализа (backcasting method) (Feranec et al., 2007). Этот метод позволяет создавать карты более ранних периодов на основе последних новых и избежать их пространственных несоответствий. Изменение землепользования в Новой Москве было проанализировано путем сравнения текущих (2016 г.) и исторических карт землепользования (1981 г.). Исторические данные были получены из оцифрованной топографической карты 1981 г. (масштаб 1: 100 000), а текущее землепользование проанализировано цифровой картой с открытым исходным кодом (Open

Street Map project, www.openstreetmap.com). Типы землепользования были стандартизированы для обеих карт (старой и новой) и позиционированы следующим образом: пашня (cropland, Cr), природное пастбище (natural pasture, Np), лес (forest, F) и городская территория (urban area, Ur). Городская территория включали в себя более развитые общественные и жилые зоны, тогда как менее нарушенные рекреационные (городские парки и леса) были исключены из исследования. Принимали во внимание только городские территории с проницаемым покрытием (незапечатанные). В растительном покрове выбранных городских районов преобладали газоны. Карты 1981 и 2016 гг. были наложены друг на друга, а изменение землепользования было проанализировано в открытом программном обеспечении QGIS 2.14 с использованием инструментов пространственного анализа (www.qgis.com). Урбанизированные территории на бывших пахотных землях, лесах и естественных пастбищах были выбраны для дальнейшего отбора образцов почвы. На территориях, где землепользование оставалось нетронутым (например, в оставшихся лесах, пахотных землях и естественных пастбищах) также отбирали образцы почв, чтобы сравнить их свойства на урбанизированных и неурбанизированных локациях.

Почвы

Обследование почв проведено в августе 2017 г. Выбрано 22 локации (11 - городских и 11 - негородских). Так, например, городской газон на бывшем пастбище сравнивали с соседним естественным пастбищем (сходный литологический состав). Наибольшее расстояние между парами городских и негородских локаций (территорий) составляло не более 10 км, это позволяло уменьшить пространственную изменчивость почвенных свойств и сосредоточить внимание на влиянии только с историей землепользования (рис. 16).

Участки исследования были сгруппированы в классы с учетом текущего и прежнего землепользования: фоновые или негородские (пашни, леса и естественные пастбища) и городские (включая бывшие пашни, леса и пастбища). Каждый класс был представлен не менее двумя (городские территории на бывших лесах) и не более пятью (городские территории на бывших пахотных землях) исследовательскими площадками с учетом общей площади каждого вида землепользования в изученном районе. На каждой площадке были отобраны смешанные образцы почвы из пяти точек (в центре и по углам) с помощью бура

Эдельмана диаметром 7 см для суглинистого песка (Eijkelkamp, Нидерланды) с глубины от 0 до 10 см (верхний слой почвы) и от 10 до 30 см (подпочва, нижний слой). На каждой площадке, представляющей текущий (2016 г.) и прежний (1981 г.) тип землепользования (лес/лес, пастбище/пастбище, пашня/пашня, город/лес, город/пастбище и город/пашня), были отобраны образцы нижних слоев почвы (30–50, 50–100 и 100–150 см) для анализа профильного распределения химических и микробных свойств. Эти шесть исследовательских площадок находились примерно в 30 км от Москвы. Цвет почвы на месте определяли с помощью цветовой диаграммы Манселла, гранулометрический состав почвы оценивали в полевых условиях (FAO, 2006). Образцы почвы с содержанием воды от 5 до 55% доставляли в лабораторию, высушивали на воздухе и просеивали через сито с ячейками 2 мм (корни и камни исключали). Просеянные образцы почвы перед использованием для химического и микробиологического анализа хранили не более 3 сут. при комнатной температуре ~22°C, что соответствует средней температуре воздуха августа. Перед микробиологическим анализом образцы увлажняли (55% полной влагоемкости) и предварительно инкубировали в термостате в полиэтиленовом пакете с воздухообменом (почва \geq 150 г, 22°C, 7 сут.). Предварительная инкубация почвы позволяла устранить избыточное образование углекислого газа (CO₂) почвой из-за ее разной начальной влажности, а также процедуры просеивания и перемешивания (Anderson, Domsch, 1978; Ananyeva et al., 2008; Creamer et al., 2014).

Определение физических, химических и микробных свойств почвы

Плотность почвы анализировали весовым методом как массу единицы ее объема, которую затем высушивали при 105°C (FAO, 2006; Шеин и др., 2007). Значение pH почвы определяли в водной суспензии (почва : вода=1 : 2.5) с использованием pH-метра (Ekoniks, Москва, Россия). Содержание общего С и N анализировали спектрометрически (CHN-932 LECO Corp., Saint Joseph, MI) после кислородного сжигания образца почвы (1100°C).

Содержание углерода микробной биомассы (МВС) измеряли методом субстрат-индуцированного дыхания (substrate-induced respiration, SIR), который основан на регистрации наибольшего начального образования CO₂ после внесения в почву глюкозы (Anderson, Domsch, 1978; Ananyeva et al., 2008). Коротко, навеску почвы (1 и 2 г для верхнего

и нижнего слоев) помещали во флакон (объем 15 мл), в который вносили по каплям раствор глюкозы (0.1 мл г^{-1} почвы, 10 мг глюкозы г^{-1} почвы) (Ananyeva et al., 2008). Флакон герметично закрывали и инкубировали 3.5-5.0 часов при 22°C. Время инкубации строго фиксировали. За время инкубации почвы глюкоза окисляется и соокисляется почвенными микроорганизмами (происходит образование CO_2), исключая ее потребление для их роста. По окончании инкубации из флакона отбирали шприцем газовую пробу (~1 мл) и вводили в газовый хроматограф (КристалЛюкс 4000М; Йошкар-Ола, Россия) для определения концентрации CO_2 . Скорость SIR (мкл CO_2 г^{-1} почва ч^{-1}) рассчитывают на основе концентрации CO_2 в газовой фазе флакона, объема его воздушной фазы и времени инкубации. Содержание МВС (мкг С г^{-1} почвы) рассчитывают по формуле: $\text{SIR (мкл } \text{CO}_2 \text{ г}^{-1} \text{ почвы ч}^{-1}) \cdot 40.04 + 0.37$ (Anderson, Domsch, 1978). В почвенных образцах измеряли (1–2 г, 24 ч, 22°C, добавление воды: 0.1 мл г^{-1} почвы) скорость микробного дыхания (MR). Рассчитывали отношения MR к МВС (микробный метаболический коэффициент, $q\text{CO}_2$) и МВС к С почвы (%).

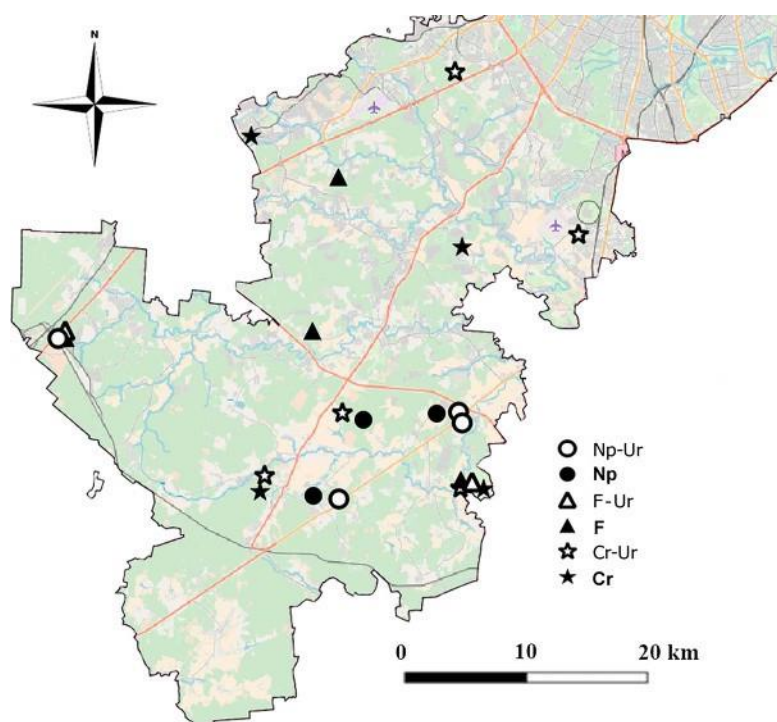


Рис. 16. Точки отбора образцов почв в Новой Москве. Фоновые: F, лес; Np, природное пастбище; Cr, пашня; городские: Ur, город; F-Ur, бывший лес; Np-Ur, бывшее пастбище; Cr-Ur, бывшая пашня

Статистический анализ

Микробиологические и химические анализы почв были выполнены в трех повторностях, результаты выражены на вес сухой почвы (105°C, 8 ч). Экспериментальные данные выражены как среднее \pm стандартное отклонение (SD). Пространственная вариабельность данных оценивали коэффициентом вариации (CV, %), рассчитанным как $SD/среднее \times 100\%$. Достоверность различия экспериментальных данных между изучаемыми типами землепользования проверяли с помощью однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) и теста множественных сравнений Тьюки. Однородность дисперсии подтверждали тестом Левина. Значимые различия микробных и химических свойств почвы между двумя группами землепользования были проверены с помощью двух независимых выборок t-критерия. Взаимосвязь между химическими и микробными показателями анализировали с помощью коэффициента корреляции Спирмена. Считают, что независимые переменные влияют на зависимые, когда значение вероятности было меньше 0.05. Анализ ANOVA, расчет критериев Тьюки, Левина, Стьюдента и корреляции Спирмена были выполнены с использованием программы R 3.4.3 (R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria; <https://www.R-project.org/>).

Изменение землепользования на территории Новой Москвы

В период с 1981 по 2016 г. на территории Новой Москвы наблюдались значительные изменения в землепользовании. В 1981 г. на этой территории преобладали леса, площадь которых составляла около 835 км² (55% общей площади). Пахотные угодья и естественные пастбища занимали более 30% территории, а городские - только 4% (рис. 17 А). Из-за стремительной урбанизации Новой Москвы ее городская площадь увеличилась более чем в три раза (от 63 до 193 км²). Это увеличение произошло в первую очередь за счет расширения существующих городских территорий. Однако вдоль основных транспортных магистралей, таких как Киевское и Калужское шоссе, были построены и новые населенные пункты. Основная доля урбанизации (до 70%) оказалась в пределах 30 км от бывших границ Москвы (рис. 17 В). Основная урбанизация пришлась на бывшие естественные пастбища и пахотные земли, которые потеряли 87% и 18% своей площади 1981 года соответственно. Лесные массивы в меньшей степени пострадали от урбанизации, только 71 км² лесов (9%) были

преобразованы в городские территории. Таким образом, урбанизация была причиной изменения почти двух третей площади в землепользовании (рис. 18), произошедшие за 35 лет на более 220 км².

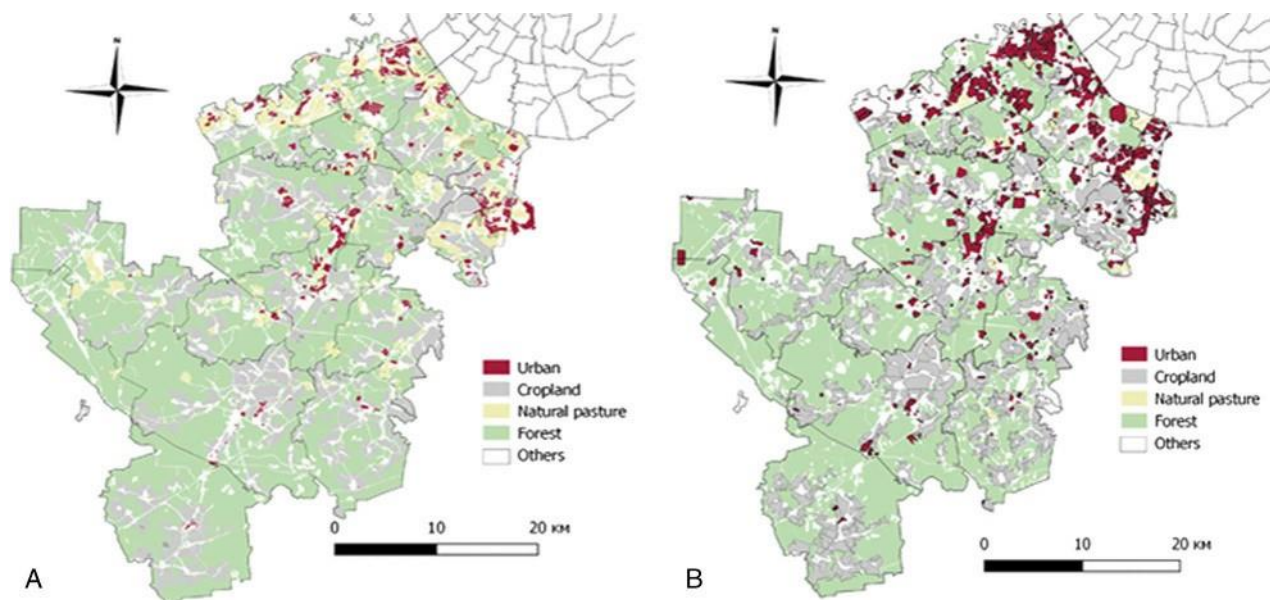


Рис. 17. Агрегированные карты землепользования в Новой Москве в 1981 г. (А) и 2016 г. (В). Urban, город; Cropland, пашня; Natural pasture, природное пастбище; Forest, лес; Others, другое

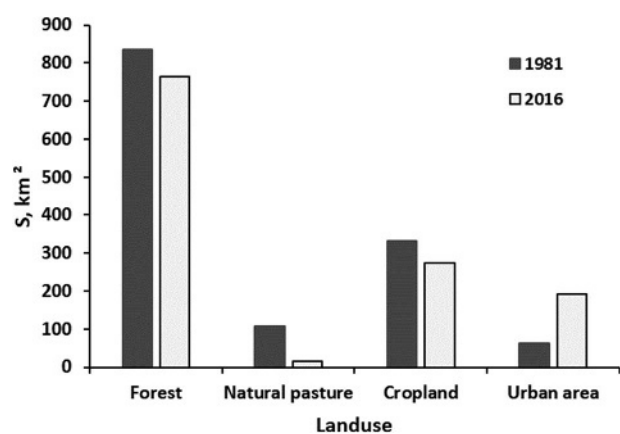


Рис. 18. Площадь разного землепользования (S) в Новой Москве в 1981 и 2016 гг. (лес, пастбище, пашня, город)

2.1.2. Физические, химические и микробные свойства почв с разным типом и историей землепользования

Сравнение городских и негородских (лесных, пахотных и пастбищных) групп почв выявило различие их pH_{H_2O} (табл. 26). Значение рН верхнего слоя почвы составляло в среднем 4.7, 6.8 и 6.3 в лесах, естественных пастбищах и пашнях соответственно. Урбанизация оказала существенное влияние на почвы лесов, в которых рН повышалось с 4.7 до 7.6 единиц. Значение рН верхнего слоя пахотной почвы под влиянием урбанизации изменилось незначительно. Кроме того, физические свойства почвы в результате урбанизации изменились, верхний слой городских почв оказался более плотным по сравнению с фоновыми аналогами. Лесные почвы под влиянием урбанизации подверглись уплотнению в большей степени, так плотность почвы в лесу составляла в среднем 900 кг м^{-3} , а в бывшем лесу городской территории - уже 1300 кг м^{-3} . Плотность городских почв, сформированных на бывших пастбищах и пашнях, оказалась близка к таковой негородских аналогов. В целом, для негородских почв (0–10 и 10–30 см) характерно преобладание легких и средних суглинков, а для городских - суглинков и тяжелых суглинков.

Табл. 26. Плотность и значение рН верхнего 10-ти см слоя почвы разного землепользования в Новой Москве (среднее \pm стандартное отклонение)

Землепользование	Плотность, кг м^{-3}	рН
F (лес)	900 ± 200	$4.7 \pm 0.3 \text{ b}$
Np (пастбище)	1100 ± 100	$6.8 \pm 1.1 \text{ ab}$
Cr (пашня)	1300 ± 100	$6.3 \pm 0.6 \text{ ab}$
Ur (город)	1200 ± 200	$7.3 \pm 1.2 \text{ a}$
F-Ur (бывший лес)	1300 ± 200	$7.6 \pm 1.5 \text{ a}$
Np-Ur (бывшее пастбище)	1200 ± 300	$8.1 \pm 0.2 \text{ c}$
Cr-Ur (бывшая пашня)	1100 ± 200	$6.7 \pm 1.3 \text{ ab}$

Величины с разными буквами значимо различаются между F, Np, Cr и Ur (ANOVA, $p < 0.05$) и парами: F и F-Ur, Np и Np-Ur, Cr и Cr-Ur (t test, $p < 0.05$).

Содержание С почвы верхнего и нижнего исследуемых слоев на городской территории сильно варьировало, величина CV превышала 60% по сравнению с таковым негородской (CV=30-40%) (рис. 19). Выявлено, что преобразование лесов при урбанизации приводило к снижению содержания С в верхнем слое почти в 5 раз (t-критерий, $P < 0.1$), а

пашен и пастбищ - напротив, даже слабое увеличение. Такие же изменения выявлены и для нижних слоев сравниваемых групп почв.

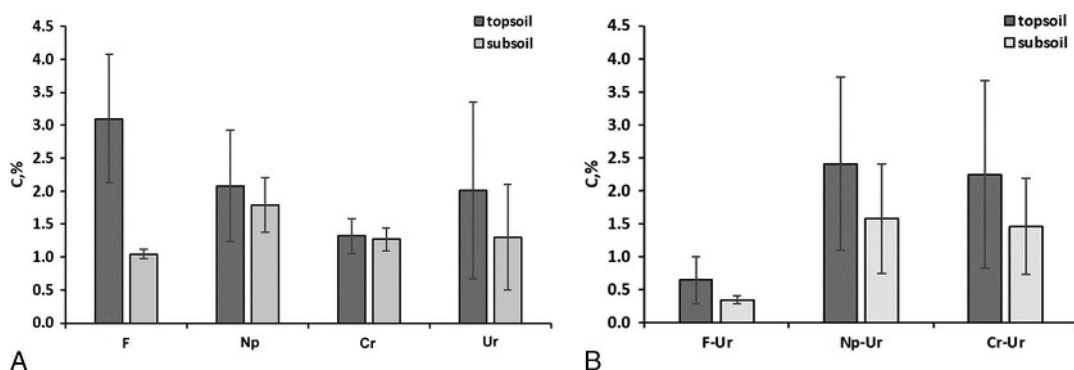


Рис. 19. Содержание общего углерода (C) в верхнем 10-ти см (topsoil) и нижнем 10-30 см (subsoil) слоях почвы разного землепользования на фоновых (А) и городских (В) территориях (F, лес; Np, естественное пастбище; Cr, пашня; Ur, город; F-Ur, Np-Ur, Cr-Ur - до урбанизации)

Содержание общего N в верхнем слое городской и негородской почве было примерно одинаковым для пашни, но значительно меньше – для леса и пастбища, а в нижнем - выше для леса, но примерно одинаково для пашни (ANOVA, $P=0.27$, рис. 20 А). Следовательно, историческая смена землепользования существенно повлияло на содержание N городских почв и наиболее существенно (снижение в 4 раза, t-критерий, $P < 0.05$) в лесах, где урбанизация привела к его четырехкратному снижению (t-критерий, $P < 0.05$). Для других типов землепользования (пашня, пастбище) влияние урбанизации было статистически незначимо, хотя можно отметить небольшое увеличение содержания N в ранее возделываемых почвах и незначительное снижение - в бывших пастбищных. Конвертирование лесных почв в городские приводило к снижению отношения C:N в обоих изученных слоях, а пастбищных и пахотных – его почти не меняло (рис. 20 В).

Микробные свойства верхнего и нижнего слоев почвы разного землепользования и истории

Для верхнего слоя почвы фоновых лесов и города выявлена высокая пространственная вариабельность микробных свойств ($CV=43\%$ и 43% для MBC; $CV=77\%$ и 63% для MR

соответственно), а для пашни – низкая ($CV=10\%$ и $CV=15\%$ для MBC и MR) (рис. 21). Величины MBC, MR, qCO_2 и MBC/C при разном землепользовании для верхнего и нижнего слоев не различались значимо (ANOVA, $P > 0.05$) (рис. 21, табл. 27). Сравнение городских участков с различной историей землепользования с соответствующими фоновыми (негородскими) выявило значительное ухудшение микробных свойств верхнего слоя почвы в результате их преобразования. Например, значение MR верхнего слоя бывших лесных почв в городе были в 4.4 раза меньше фоновых аналогов (t test, $P < 0.05$) (рис. 22).

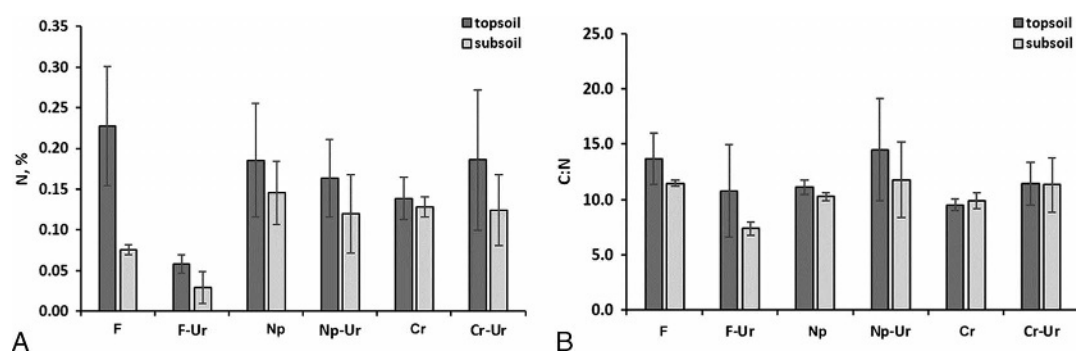


Рис. 20. Содержание общего азота (N, A) и отношение C:N (B) в верхнем (0-10 см, topsoil) и нижнем (10-30 см, subsoil) слоях почвы разного землепользования на фоновых и городских территориях. (F, лес; Np, пастбище; Cr, пашня; Ur, город; F-Ur, Np-Ur, Cr-Ur - до урбанизации)

Содержание MBC и скорость MR в верхнем слое бывших пастбищ в городе было в среднем равно таковым фоновым (t test, $P > 0.05$). Иная тенденция выявлена для бывших пастбищ, для них характерно значительное увеличение MR верхнего слоя почвы. При смене землепользования в нижнем слое почвы изменение микробных свойств было незначительным (рис. 22). Оказалось также, что значение qCO_2 верхнего и нижнего слоев бывших лесных почв было в 1.7 и 3.5 раз ниже таковых фоновых аналогов (табл. 27). Наибольшее отношение MBC/C было получено для городских участков, преобразованных в основном из лесов. Отношение MBC/C для нижних слоев было в среднем в 1.3-1.7 раз ниже соответствующих верхних.

Исследуемые микробные свойства почвы верхних слоев достоверно и положительно коррелировали с содержанием в почве C и N, для нижних слоев такая корреляция была более

сильная. Корреляционная связь между изученными микробными свойствами, рН и отношением С:N не выявлена (табл. 28).

Табл. 27. Микробный метаболический коэффициент (qCO_2) и доля углерода микробной биомассы (МВС) в общем углероде (С) почвы разного землепользования в Новой Москве на фоновых (F, лес; Np, пастбище; Cr, пашня; Ur, город) и городских территориях (F-Ur, бывший лес; Np-Ur, бывшее пастбище; Cr-Ur, бывшая пашня) (mean \pm SD)

Землепользование	qCO_2 (мкг С- CO_2 мг ⁻¹ МВС ч ⁻¹)		МВС/С (%)	
	0-10 см	10-30 см	0-10 см	10-30 см
F	2.9 \pm 1.4	3.5 \pm 1.1	1.8 \pm 0.3	1.2 \pm 0.4
Np	4.2 \pm 1.1	4.4 \pm 1.4	1.7 \pm 0.5	1.4 \pm 0.2
Cr	2.7 \pm 0.9	1.9 \pm 0.3	2.5 \pm 1.0	1.6 \pm 0.6
Ur	3.2 \pm 1.7	2.5 \pm 1.2	2.8 \pm 2.9	1.6 \pm 0.8
F-Ur	1.7 \pm 1.3	1.0 \pm 0.8	6.1 \pm 6.0	3.6 \pm 1.1
Np-Ur	2.6 \pm 0.9	3.0 \pm 1.3	1.6 \pm 1.0	1.2 \pm 0.7
Cr-Ur	4.2 \pm 1.8	1.9 \pm 0.3	2.5 \pm 0.8	1.5 \pm 0.1

Табл. 28. Коэффициент корреляции Спирмена между содержанием углерода микробной биомассы (МВС), микробным дыханием (MR) и химическими свойствами почв разных слоев в Новой Москве (n=22, *P < 0.05)

Показатель	рН	С	N	С:N
слой 0-10 см				
МВС	-0.29	0.59*	0.63*	0.25
MR	-0.33	0.55*	0.59*	0.30
слой 10-30 см				
МВС	0.33	0.68*	0.84*	-0.06
MR	-0.06	0.62*	0.77*	0.12

Профильное распределение химических и микробных свойств почвы

Выявлено, что наибольшему изменению химических и микробных свойств почвы при урбанизации подвергался ее верхний слой. Так, например, значительный сдвиг рН оказался в верхних 50 см слоях, а в нижних 50-100 см и 100-150 см он был незначительным (рис. 23 А). Содержание С в верхних 30 см слоях бывших лесных и пастбищных угодий было 1.7–9.7 раза меньше исходных фоновых, а в более глубоких слоях – было одинаковым (рис. 23 В). Содержание N в преобразованных урбанизацией почвах леса, пастбища и пашни было меньше фоновых аналогов только в верхних слоях, а в нижних – почти не менялось (рис. 23 С). Кроме того, содержание N в

нижних слоях почв снижалось в 1.5–6.5 раза по сравнению с соответствующими верхними, 0–10 и 10–30 см (рис. 23 С).

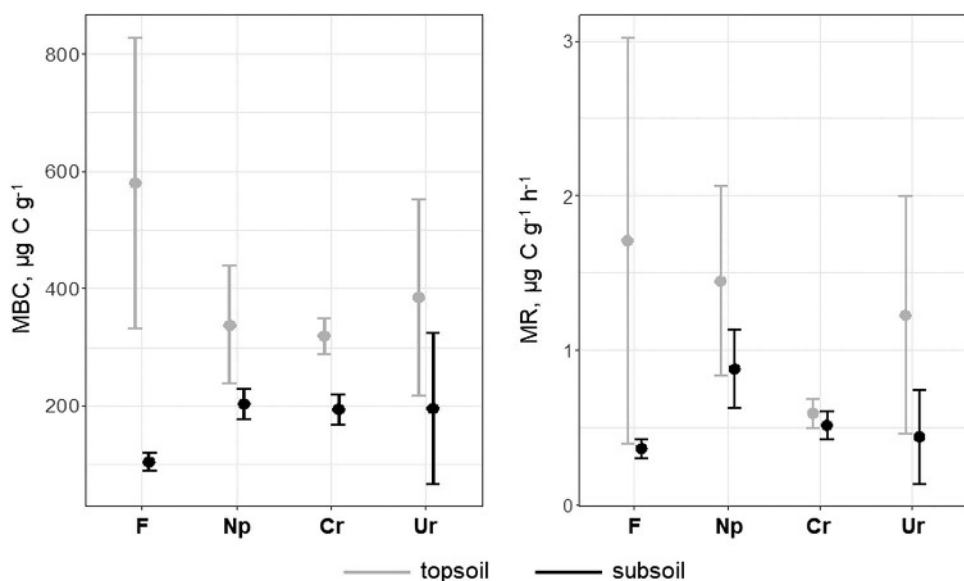


Рис. 21. Содержание углерода микробной биомассы (MBC) и скорости микробного дыхания (MR) верхнего (0-10 см) и нижнего (10-30 см) слоев почвы разного землепользования в Новой Москве. F, лес; Np, естественное пастбище; Cr, пашня; Ur, город. Кружки – средние значения, палочки – стандартное отклонение

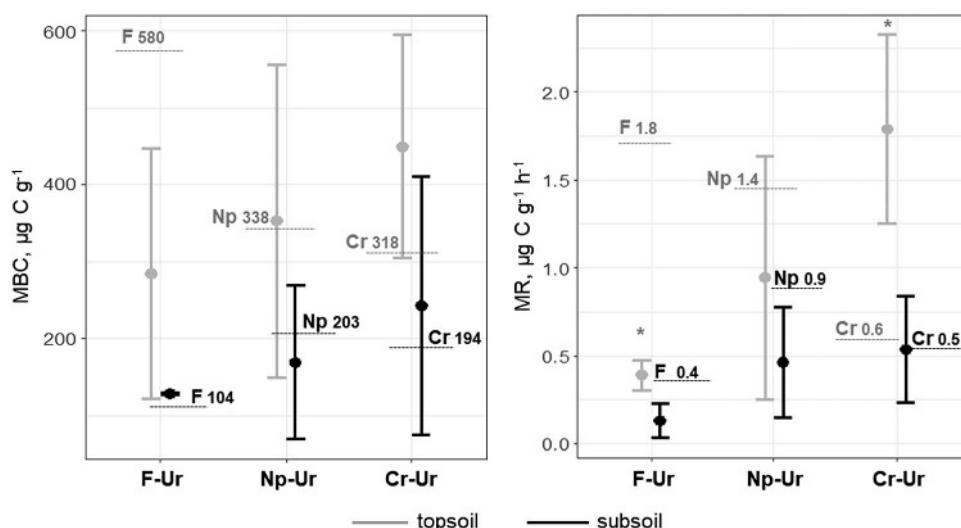


Рис. 22. Углерод микробной биомассы (MBC) и микробное дыхание (MR) верхнего (0-10 см) и нижнего (10-30 см) слоев почвы разного землепользования. F-Ur, бывший лес; Np-Ur, бывшее пастбище; Cr-Ur, бывшая пашня. Кружки – средние значения, палочки – стандартное отклонение; пунктирные линии и цифры наверху – средние значения фоновых показателей (до преобразования); * значимое различие между типами землепользования (t test, P ≤ 0.05)

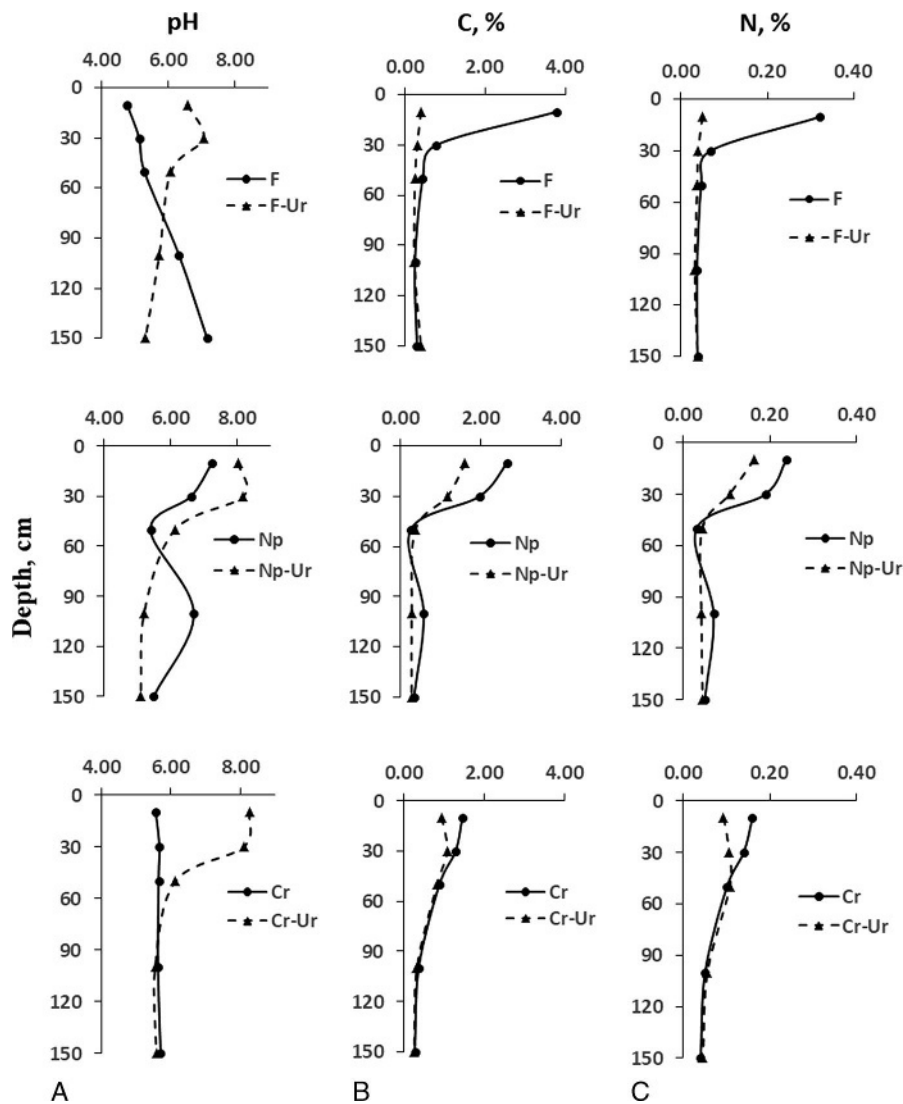


Рис. 23. Распределение рН, С и N по профилю фоновых (F, лес; Np, природное пастбище; Cr, пашня) и современных городских почв, дифференцированных согласно бывшему землепользованию (F- Ur, Np- Ur, Cr-Ur)

Величины MBC и MR вниз по профилю почв всех изучаемых видов землепользования постепенно уменьшались; однако для городских территорий с разной историей землепользования были выявлены разные закономерности. Для бывших лесов города содержание MBC снижалась в 2.0 раза по сравнению с фоновыми только в верхних 10-ти см слоях, а на бывших пастбищах - снижение MBC в 3.6–8.2 раза для слоев 50-100 и 100-150 см (рис. 24 А). Снижение скорости MR городских почв бывших лесов по сравнению с фоновыми было заметно на глубине 1 м (рис. 24 В). На бывших пастбищах существенное снижение MR (2.9-3.2 раза) наблюдали только в верхних слоях: 0-10 и 10-30 см, однако на бывших пашнях показатель MR был, напротив, выше такового фоновых.

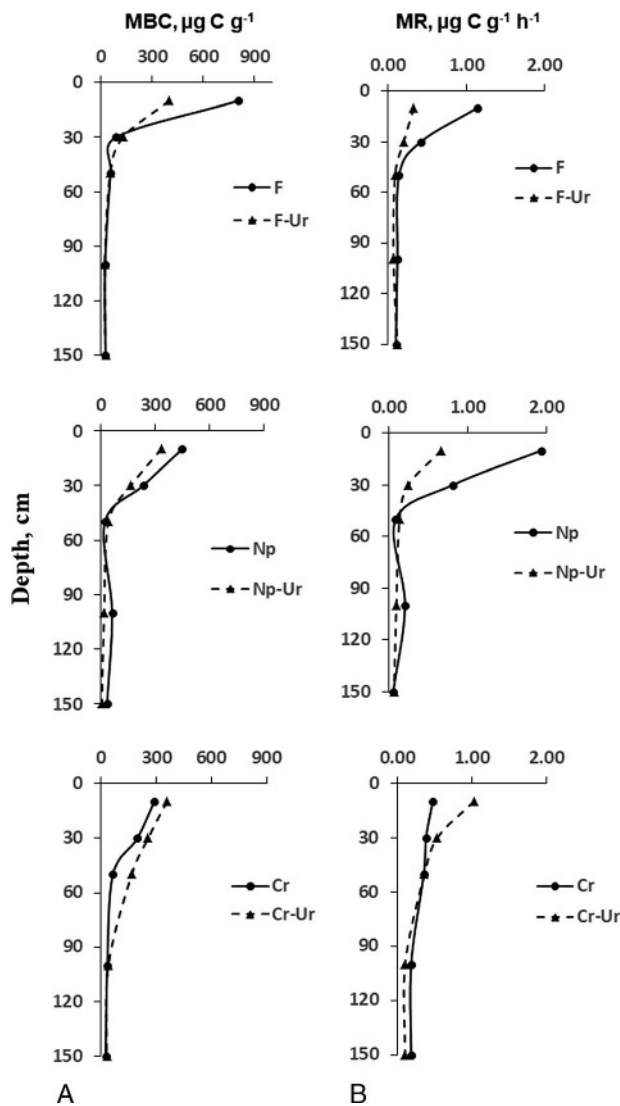


Рис. 24. Распределение углерода микробной биомассы (MBC) и микробного дыхания (MR) вдоль профиля фоновых почв разного землепользования (F, лес; Np, природное пастбище; Cr, пашня) и современных городских (F- Ur, Np- Ur, Cr-Ur)

Обсуждение результатов

Влияние урбанизации на химические и микробные свойства почв

Урбанизация территории Новой Москвы в период с 1981 по 2016 г. привела к существенным изменениям свойств почв, связанные, прежде всего, с их кислотностью (pH), содержанием C и N. Изменение pH почвы с кислого на нейтральное или даже слабощелочное является типичным последствием влияния урбанизации, в основном, из-за попадания в почву извести и цементной пыли при строительстве зданий (Герасимова и др., 2003; Prokof'eva et al., 2017). Например, pH верхнего слоя почвы в г. Нанкин (Китай) было существенно выше

(8.13) по сравнению с соответствующей сельскохозяйственной (6.97) (Zhou et al., 2007).

В нашем исследовании содержание С и N в верхнем слое преобразованных городских почв было меньше такового фоновых лесов, а для пастбищ и пашен - примерно одинаковым. Содержание С и N в нижнем слое городских и фоновых почв было примерно одинаковым для изученных типов землепользования. Полученные результаты отличаются от таковых предыдущих исследований, где в городских почвах отмечали более высокое содержание С по сравнению с природными аналогами (Raciti et al., 2008; Lorenz, Lal, 2009; Vasenev et al., 2015). В нашем исследовании период урбанизации в Новой Москве был относительно коротким по сравнению с таковым других городов. В других исследованиях значительное содержание С в городских почвах связывали с его накоплением в нижних и так называемых «культурных слоях» (техногенных отложениях), образовавшихся в результате длительной селитебной деятельности на протяжении столетий (Долгих, Александровский, 2010; Vasenev et al., 2013; Mazurek et al., 2016). Изученные нами почвы подверглись урбанизации на протяжении только 10-30 лет, что совершенно недостаточно для формирования их культурных слоев. Это подтверждается сравнением профильного распределения содержания С и N в городских и фоновых почвах, основные различия в к выявлены только для верхних 30 см слоев.

Снижение содержания С и N почвы в Новой Москве в сочетании с ее физическим нарушением (например, уплотнение) может привести к неблагоприятному функционированию почвенного микробного сообщества. Это согласуется с данными других авторов о снижении показателей MBC и MR в городских и сельскохозяйственных почвах по сравнению с естественными аналогами, что может свидетельствовать об ухудшении микробного функционирования при антропогенном влиянии (Castaldi et al., 2004; Иващенко и др., 2014). К тому же некоторые исследования утверждают, что увеличение показателя qCO_2 (удельное дыхание микробной биомассы) является также хорошим индикатором усиления антропогенного воздействия (Fließbach et al., 1994; Dilly et al., 2003). Однако мы не нашли существенных различий в qCO_2 между группами городских и негородских почв. Это может быть связано с высокими значениями qCO_2 в дерново-подзолистых почвах (Albic Retisols) естественных экосистем из-за их низкой кислотности (Ананьева и др., 2009). Еще одной возможной причиной, маскирующей влияние урбанизации на микробные свойства

почв, является их высокая пространственная изменчивость ($CV \geq 100\%$). В нашем исследовании пространственная изменчивость изученных почв с разной историей землепользования была нивелирована их сравнением.

История землепользования как фактор изменения микробных свойств городских почв

Исследование микробных свойств городских почв (Zhang et al., 2010; Гавриленко и др., 2011) часто сосредоточены на оценке влияния антропогенного воздействия, при этом история землепользования почти не учитывалась. В нашем исследовании продемонстрировано, что история землепользования является важным фактором, определяющим изменчивость микробных свойств почвы в городских ареалах. Для городских и негородских почв (слои 0-10 и 10-30 см) выявлено различие МВС и MR (хотя и не всегда статистически значимое). Наибольшее снижение МВС и MR выявлено для городских почв на бывших лесных массивах. В верхнем 10-ти см слое лесных почв (Albic Retisols) сосредоточена большая часть микробной биомассы профиля (Ananyeva et al., 2008; Иващенко и др., 2014). В результате урбанизации верхние слои почвы часто бывают нарушены или даже смешены (Lorenz, Lal, 2009; Смагин, 2012; Vasenev et al., 2017), что приводит к изменению их микробных свойств. Сравнение профильного распределения МВС и MR в городских и соответствующих негородских почвах выявило, что наибольшее снижение этих показателей происходило на бывших лесах, а наименьшее – на бывших пастбищах.

В отличие от отрицательного воздействия урбанизации на микробные свойства почвы бывших лесов, на бывших пашнях отмечено даже увеличение МВС и MR. Низкие величины МВС и MR в пахотных почвах Новой Москвы связаны, по видимому, с экстенсивным ведением сельского хозяйства (вспашка, ограниченное внесение удобрений, преобладание пропашных культур, удаление фитомассы), что приводило к потере почвой углерода и питательных веществ (вынос с урожаем, эрозия и другие физические нарушения почвы). Поэтому преобразование бывшей пашни в городской газон может стимулировать микробную активность почвы за счет улучшения ее управления: орошение, минеральные и органические удобрения, компосты (Qian et al., 2010; Zircle et al., 2011). Такое косвенное влияние наблюдали для профильного распределения свойств почвы на глубине 50 до 100 см.

Итак, глобальная урбанизация ответственна за изменение землепользования на большой площади, составляющей тысячи квадратных километров, со значительными, но все еще недостаточно изученными последствиями для функционирования почвенных микробных сообществ. В нашем исследовании влияние урбанизации на микробную биомассу почвы и микробное дыхание было изучено путем сравнения почв с различными историческими изменениями землепользования в недавно урбанизованном районе Новой Москвы. Микробные свойства городских почв сравнивали с соответствующими природными и сельскохозяйственными аналогами. Сравнение городских территорий с разной историей землепользования продемонстрировало сложность влияния урбанизации на почвенную микробиоту. Конверсия (переход) лесных и пастбищных почв в городские газоны способствовало снижению их микробной активности, а пахотных – напротив, ее увеличению. Оказалось также, что урбанизация влияет в основном на верхние слои почвенного профиля, а нижние – подвержены влиянию в меньшей степени.

Наше исследование выявило, что историческое землепользование является важным фактором, объясняющим пространственную изменчивость микробной активности в городских почвах. Сравнение городских и негородских (фоновых) почв, а также городских почв с различной историей землепользования, выявило влияние урбанизации на почвенные функции, которые важны для городского планирования. Так, например, негативное воздействие урбанизации на почвы лесов свидетельствует об их уязвимости к антропогенным нарушениям и подчеркивает важность природоохранной политики в урбанизованных регионах. Нынешняя застройка Новой Москвы — отличная возможность оценить последствия быстрой урбанизации для свойств и функций почвы. Полученные результаты и их корреляционные связи могут быть применимы к другим проектам, связанным с расширением площади разных городов.

2.2. Изменение свойств почвы городского парка при его реконструкции

Городские экосистемы выполняют экологические, социальные и экономические функции, которые, в свою очередь, влияют и на качество жизни горожан (Денисов и др., 2008). Городские почвы и растительность являются основными компонентами городских

экосистем, отвечающими за ключевые экосистемные услуги (Pickett et al., 2008; Raciti et al., 2011). Городские почвы и растительность во многом отличаются от природных из-за антропогенного воздействия, они варьируют от псевдоестественных до искусственных почв и интродуцированных видов растений (Levin et al., 2017). Землепользование и функциональное зонирование города являются ключевыми факторами, определяющими пространственную изменчивость его растительности и почв, в сочетании с более естественными растительно-почвенными ассоциациями в рекреационных и пригородных зонах и более нарушенными растительными сообществами и искусственными почвами в промышленных зонах и на обочинах дорог (Ghosh et al., 2016; Huot et al., 2017). Тем не менее, неоднородность почв и растительности в пределах функциональных зон также высока и зависит как от истории землепользования, так и от современной практики управления ими.

Рекреационные зоны и прежде всего городские парки создают «зеленый каркас» города и обеспечивают жизнедеятельность горожан. Например, деревья и кустарники поглощают загрязняющие вещества (углеводороды, сульфаты, тяжелые металлы и твердые частицы), выбрасываемые промышленностью и транспортом (Dovletyarova et al., 2017). Растительность и почвы городских парков способствуют связыванию углерода из атмосферы и накоплению азота в почве (Svirejeva-Hopkins et al., 2004; Raciti et al., 2011). Более того, городская зелень регулирует микроклимат, смягчая эффект городского острова тепла (Кислов, Константинов, 2011) и поддерживает биоразнообразие городских территорий (McKinney, 2006). Почвы городских парков играют важную роль для роста и развития растений, однако их функции в защите грунтовых вод, буферизации загрязняющих веществ, связывании и хранении углерода, также очень важны (Курбатова и др., 2004; Morel et al., 2015).

Городские почвы подвержены высокому антропогенному воздействию, являются разнообразными по свойствам и показателям экологического функционирования (Васенев и др., 2012). Городские почвы характеризуются специфическими морфологическими свойствами (разнообразие почвенных слоев с резкими границами и обилием антропогенных включений), переуплотненностью, слабощелочным рН и повышенным содержанием загрязняющих веществ (тяжелых металлов, солей, строительных и бытовых отходов) (Герасимова и др., 2003; Rossiter, 2007; Yang et al., 2016). Кроме того, городские почвы очень

изменчивы в пространстве и времени (Vasenev et al., 2014), что затрудняет учет их информации при планировании землепользования и управления. Земельный покров и зонирование (например, газоны, клумбы, кустарники и деревья) определяют пространственную изменчивость свойств почвы в городских парках, тогда как временная динамика является результатом таких антропогенных процессов, как управление и реконструкция зеленых насаждений (Baе, Ryu, 2015). В каждом крупном городе мира ежегодно создаются или реконструируются десятки парков, однако при этом возможные последствия для свойств почвы редко исследуются. Реконструкция часто совпадает со значительными изменениями растительного покрова. Различные процессы реконструкции (например, раскопки, выравнивание, строительство дорожек, посадка деревьев, внесение удобрений и компоста) могут существенно изменить пространственную изменчивость свойств почвы в городском парке.

Изменения свойств городских почв и их пространственной структуры в результате реконструкции редко изучались. Актуальная информация о почве необходима в качестве основы для принятия решений в области озеленения, интродукции и ухода за декоративными растениями и зеленой инфраструктурой города. Новые подходы для пространственного анализа, включая методы интерполяции и экстраполяции, доступны в программном обеспечении географической информационной системы (ГИС), позволяют отображать свойства почвы для различных периодов времени, а также при ограниченном количестве полевых данных (McBratney et al., 2000, 2003; Rizwan et al., 2016). Сравнение исходного и современного растительного покрова, зонирование в парке (газоны, клумбы, кустарники, деревья) и изменение свойств почвы до и после реконструкции позволяет прогнозировать и создавать карты их изменения. Настоящее исследование посвящено сравнительному анализу пространственного распределения основных свойств почв (кислотность, содержание органического углерода и питательных веществ) в городском парке им. Артема Боровика (Москва) до и после его реконструкции.

Ареал исследования

Исследование проводилось в городском парке имени Артема Боровика, расположенном в ЮВАО г. Москвы. Москва - столица России и один из самых плотно

урбанизированных регионов Европы (Argenbright, 2011). Москва расположена в центре Восточно-Европейской равнины на берегу Москвы-реки в междуречье Оки и Волги, высота над уровнем моря в среднем 180 м. Климат умеренно-континентальный со среднегодовой температурой 5.8°C и среднегодовым количеством осадков 600 мм. Естественная растительность южной тайги частично сохраняется в городских лесах и особо охраняемых природных территориях, однако в современной растительности мегаполиса преобладают интродуценты (липа, тополь, клен, каштан, береза и др.). Естественный почвенный покров территории представлен преимущественно зональной почвой (Eutric Podzoluvisols), Dystric и Eutric Luvisols – интрозональные почвы, встречающиеся в поймах рек (Строганова и др., 1997; Шишов, Войтович, 2002). В настоящее время исходные естественные почвы замещаются полуестественными или полностью искусственными городскими почвами различных подтипов, в т.ч. «урбаноземами», «реплантоземами», «экраноземами» и др. (Герасимова и др., 2003; Васенев и др., 2012; Прокофьева и др., 2011, 2014).

Территория исследуемого парка исторически использовалась для проживания и коммунальных нужд, самые ранние сведения о ней относятся к XVII в. (деревня Марьино). В начале 20 века на территории частично располагались Люблинские поля аэрации, где собирали и очищали сточные воды. В 1960-е годы район был включен в состав растущего города Москвы, поля аэрации были упразднены, а прилегающая территория была частично застроена. В 1996 г. в этом районе был создан городской парк для улучшения экологических условий и новых возможностей для отдыха горожан (Васенев и др., 2012). Парк расположен внутри большого кольца дорог на пересечении улиц Братиславской и Перерва (55°39'42"N, 37°45'22"E) и занимает площадь 10.4 га. В северо-западной части парка располагался пруд, окруженный деревьями и кустарниками, в юго-западной и юго-восточной - необорудованное футбольное поле и несколько искусственных холмов, поросших березами. После реконструкции 2013 г. зонирование парка существенно изменилось - создана его новая зонально-покровная структура, которая разделила территорию основными дорогами на четыре тематические части, пруд и искусственные холмы. Парк заново озеленили, проложили новые и заменили старые пешеходные дорожки, создали велосипедные дорожки, спортивные и детские площадки, аттракционы, пункты проката, летний кинотеатр, ледовую арену с искусственным льдом, беседки и освещение (рис. 25). После реконструкции в

растительности парка преобладали клены, ивы, березы и липы, основные почвы - рекреаземы и урбанизированные.

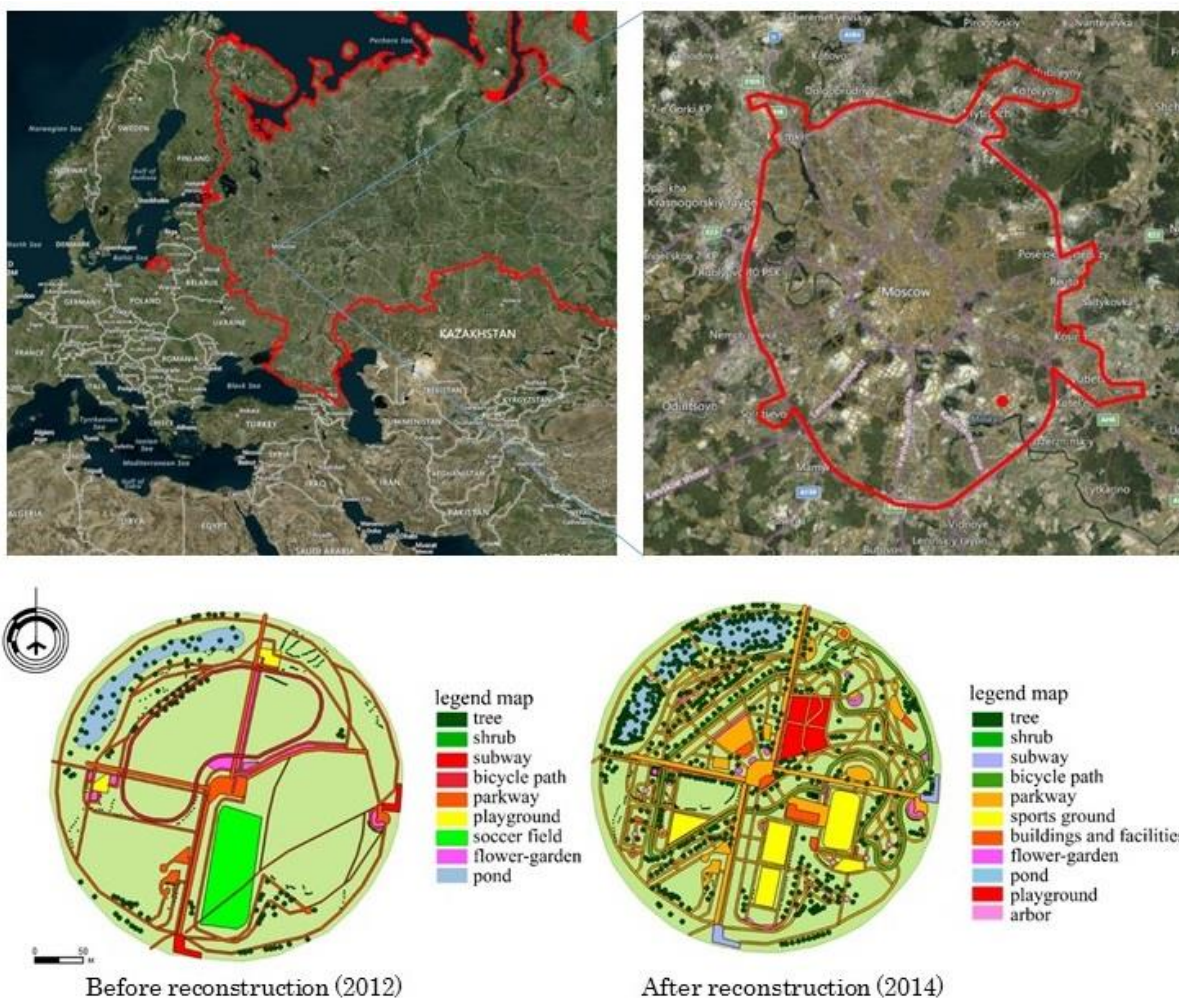


Рис. 25. Территория парка им. А. Боровика до (2012) и после (2014) его реконструкции (tree, деревья; shrub, кустарники; subway, подземные переходы; bicycle path, велодорожки; parkway, дорожки парка; playground, игровые площадки; soccer field, футбольное поле; flower-garden, цветник; pond, пруд; sports ground, спортивная площадка; building and facilities, здания и строения; arbor, беседка)

Почвы

Обследование почв парка было выполнено до и после его реконструкции (в 2012 и 2014 гг. соответственно). Образцы почвы отбирали на площадках (50×10 м), которые были расположены в каждой условной сетке (сторона 100 м) изучаемой территории до ее

реконструкции. После реконструкции почвенные образцы отбирали только в местах изменения растительного покрова и функциональной зоны. В 2012 г. на территории парка и прилегающих жилых массивов было отобрано 439 образцов из 110 точек (Vasenev et al., 2012), после реконструкции (2014 г.) – еще 20 точек. Образцы почвы отбирали буром из слоя верхнего 30-ти см (реконструкция затрагивала в основном этот слой), а дополнительно - до глубины 100 см (почвенный профиль) в пяти случайных точках. В образцах определяли значение pH_{H_2O} (потенциометрический метод), содержание органического углерода ($C_{орг}$, бихроматное окисление), P_2O_5 (метод Кирсанова), K_2O (пламенная фотометрия) и $N_{общ}$ (сжигание).

Анализ данных и карты почв

Результаты химического анализа почв выражены как среднее значение \pm стандартная ошибка, значимость их различий проверена с помощью независимого Т-критерия (размер выборки различался по годам). Взаимосвязь между различными свойствами почвы анализировали с помощью коэффициента корреляции Пирсона. Почвенные карты были созданы в программном обеспечении QGIS (<http://www.qgis.org>) IDW со значением коэффициента расстояния (P), равным 2, которое широко используется для картирования свойств почвы, затронутых изменениями землепользования (Hengl et al., 2007; Ahmed et al., 2017).

2.2.1. Свойства почвы в городском парке до и после его реконструкции

Содержание $C_{орг}$ в слое почвы (0-30 см) городского парка до реконструкции составило в среднем $1.85 \pm 0.26\%$, $N_{общ}$ - $0.10 \pm 0.02\%$, отношение C:N - 21 ± 2 , которое было существенно ниже такового в зональной почве (Eutric Podzoluvisols), что может указывать на низкое качество органического материала (Batjes, 1996; Ali, Nabi, 2016). Значение pH_{H_2O} в почве парка было близко к нейтральному, а в зональной почве Московской области - слабокислое (Шишов, Войтович, 2002). В почве парка выявлено высокое содержание P_2O_5 (до 400 мг/кг), при этом коэффициент его пространственной вариации составлял почти 66%. Содержание K_2O в почве, напротив, было не высоким (менее 100 мг/кг, что рекомендовано для городских почв ГН-514-11, 2019) и более однородным в пространстве. В нижнем слое почвы (50-100

см) содержание N и K_2O снижалось в среднем на 30% по сравнению с соответствующим верхним, а содержание P_2O_5 – напротив, увеличилась почти на 50%. Различия в содержании C_{org} и значении pH_{H_2O} между изученными слоями почвы были незначительными, однако отношение C:N в более глубоких слоях было выше такового верхних (рис. 26).

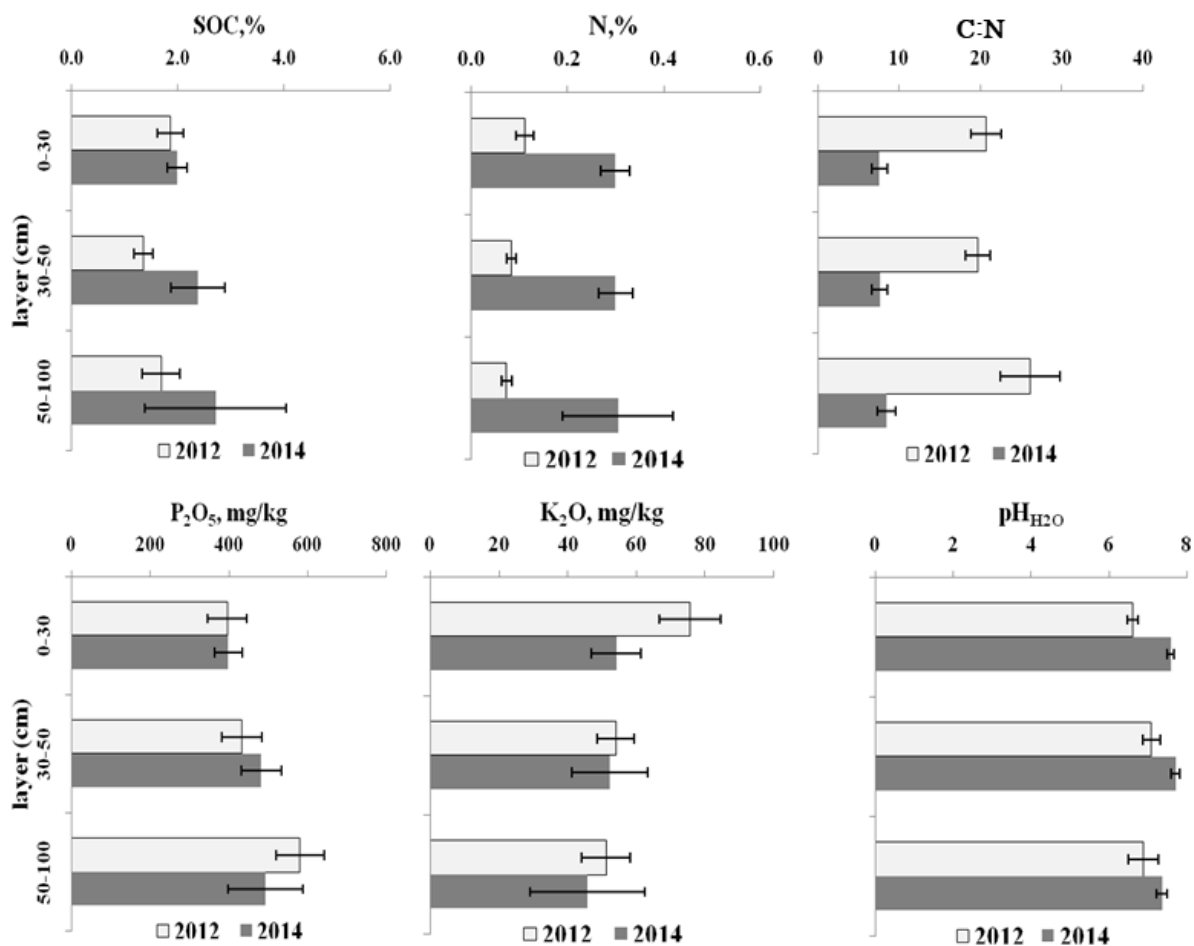


Рис. 26. Свойства почвы 0-30, 30-50 и 50-100 см слоев до (2012 г.) и после реконструкции (2014 г.) городского парка (C_{org} , SOC)

Реконструкция парка затронула все исследованные свойства почвы, однако ее влияние было неодинаковым, в том числе и для ее слоев. Независимый Т-тест подтвердил, что верхние слои почвы (0-30 и 30-50 см) были более подвержены изменениям при реконструкции, после которой существенно изменилось более половины исследованных показателей (табл. 29). В верхнем 30-ти см слое почвы реконструкция парка привела к заметным изменениям ее pH, содержания C_{org} , N и отношения C:N. После реконструкции значение pH почвы повысилось более чем на единицу - от слабокислого к слабощелочному.

После реконструкции содержание $C_{\text{орг}}$ и N в слое 0-30 см было на 10% и почти в два раза выше соответственно таковых до реконструкции, а отношение C:N снизилось почти в три раза. В слое 30-50 см реконструкция оказала существенное влияние на еще большее количество показателей по сравнению с таковыми слоя 0-30 см (4 из 3 свойств), однако различия в их значениях до и после реконструкции были менее очевидны. Так, в слое 30-50 см (в отличие от 0-30 см) значение pH и содержание $C_{\text{орг}}$ и N после реконструкции были ниже, а отношение C:N - выше, чем до реконструкции. Для слоев 0-30 и 30-50 см изменение содержания P_2O_5 до и после реконструкции были незначительными. Содержание K_2O в слое 0-30 см после реконструкции уменьшилось почти на треть и составило лишь половину от его рекомендованных значений (ГН-514-11, 2019). Изменение свойств почвы на глубине 50-100 см не были статистически значимыми (критерий Стьюдента, $p > 0,05$), за исключением увеличения содержания N в четыре раза. В целом, закономерности изменений показателей в слое 0-50 были аналогичны таковым соответствующего верхнего, а именно – увеличение pH, $C_{\text{орг}}$ и N и снижение отношения C:N (рис. 26).

2.2.2. Пространственная вариабельность растительного покрова и свойств почвы в городском парке

Выявлено различие средних значений показателей почв до и после реконструкции парка, однако они не отражают их пространственного распределения в рассматриваемые периоды. Показана высокая пространственная изменчивость свойств исследуемых почв до и после реконструкции. Так, содержание $C_{\text{орг}}$ и питательных веществ почвы (N, P, K) городского парка (до и после реконструкции) оказалось наиболее изменчивым, коэффициент их пространственной вариации (CV) составил 55-60% для верхнего слоя. В глубоких слоях значение CV для N, P_2O_5 и K_2O снижалось до 45-50%, однако для $C_{\text{орг}}$ возрастало до 85%. Слабая пространственная изменчивость отмечена для pH (CV=10, 13 и 22% для 0–30, 30–50 и 50–100 см соответственно). Высокие значения CV (60-80%) были характерны для содержания P_2O_5 и K_2O , для $C_{\text{орг}}$ и N - 35-50%, а для pH – всего 5%.

Табл. 29. Сравнение свойств почвы (среднее \pm стандартная ошибка) парка им. А. Боровика, Москва в 2012 и 2014 гг. (T-test)

Показатель	2012	2014	T-value	Степень свободы	p-level
0-30 см					
pH _{H2O}	6.61 \pm 0.14	7.58 \pm 0.09	-5.61240	37	0.000002*
C _{орг} , %	1.85 \pm 0.26	1.99 \pm 0.21	-0.41335	38	0.681675
N _{общ} , %	0.11 \pm 0.002	0.30 \pm 0.031	-5.50357	23	0.000013*
P ₂ O ₅ , мг/кг	395.87 \pm 50.52	399.17 \pm 42.37	-0.05051	39	0.959972
K ₂ O, мг/кг	75.64 \pm 8.77	54.19 \pm 4.11	1.82032	39	0.076391
C:N	20.65 \pm 1.86	7.59 \pm 1.00	4.62881	23	0.000117*
30-50 см					
pH _{H2O}	7.71 \pm 0.23	7.09 \pm 0.11	2.12951	28	0.042141*
C _{орг} , %	2.38 \pm 0.39	1.36 \pm 0.49	2.37753	24	0.025743*
N _{общ} , %	0.30 \pm 0.009	0.08 \pm 0.030	8.73689	20	0.000000*
P ₂ O ₅ , мг/кг	482.17 \pm 50.6	433.16 \pm 49.49	0.63311	31	0.531303
K ₂ O, мг/кг	52.34 \pm 5.38	54.06 \pm 12.74	-0.15785	31	0.875603
C:N	7.60 \pm 0.93	19.67 \pm 1.52	-4.17304	20	0.000469*
50-100 см					
pH _{H2O}	6.88 \pm 0.39	7.36 \pm 0.13	0.82221	20	0.420653
C _{орг} , %	1.68 \pm 0.38	2.71 \pm 0.42	0.92398	17	0.368429
N _{общ} , %	0.07 \pm 0.011	0.31 \pm 0.098	5.23976	15	0.000100*
P ₂ O ₅ , мг/кг	580.89 \pm 61.67	493.00 \pm 117.21	-0.77371	22	0.447338
K ₂ O, мг/кг	51.26 \pm 7.02	45.75 \pm 23.47	-0.36376	22	0.719506
C:N	24.12 \pm 5.70	8.44 \pm 1.18	-1.40001	7	0.204238

* - значимо (p<0.05)

Земельный покров и функциональное зонирование парка являлись основными факторами, определяющими пространственную изменчивость свойств почв в 2012 г. В результате реконструкции общая площадь газонов, сократилась, а под деревьями и кустарниками - увеличилась, кроме того, были заложены и новые клумбы (рис. 27). Изменения в структуре почвенного покрова в результате реконструкции привели и к изменениям свойств почвы. Анализ почвенных образцов, отобранных в 2012 г., показал, что в почвах под кустарниками и газонами содержалось в два раза больше C_{орг} и N и на 30-50% больше P₂O₅ и K₂O, чем в других функциональных зонах. Низкий показатель C:N=13 выявлен в почве под кустарниками, а высокий (24) - в водно-болотных угодьях, под газонами и деревьями - C:N=18 и 17 соответственно. В почве под кустарниками значение pH близко к нейтральному, а под деревьями - к кислому, однако различия статистически не значимы. Аналогичные закономерности отмечены и для нижних слоев почвы под кустарниками (благоприятные агрохимические условия) и на заболоченных территориях (менее

благоприятные условия). После реконструкции наибольшее содержание C_{org} и N было отмечено в верхнем слое почвы газонов и новых цветочных клумб. Почва под кустарниками содержала на 60% меньше C_{org} и N по сравнению с газонами и цветниками. Почвы под деревьями содержали больше P_2O_5 , а под кустарниками – больше K_2O по сравнению с другими изученными функциональными зонами. Однако для всех функциональных зон, за исключением газонов, содержание P_2O_5 было выше, а K_2O - ниже рекомендуемых значений (ГН-514-11, 2019). Почвы функциональных зон значимо не различались по значению pH, оно было в среднем ниже на заболоченных территориях и выше - на газонах (табл. 30). Профильное распределение свойств почвы было сходным между большинством функциональных зон и хорошо аппроксимировалось средними значениями, приведенными в табл. 29, за исключением такового для C_{org} и N под деревьями и газонами (табл. 30).

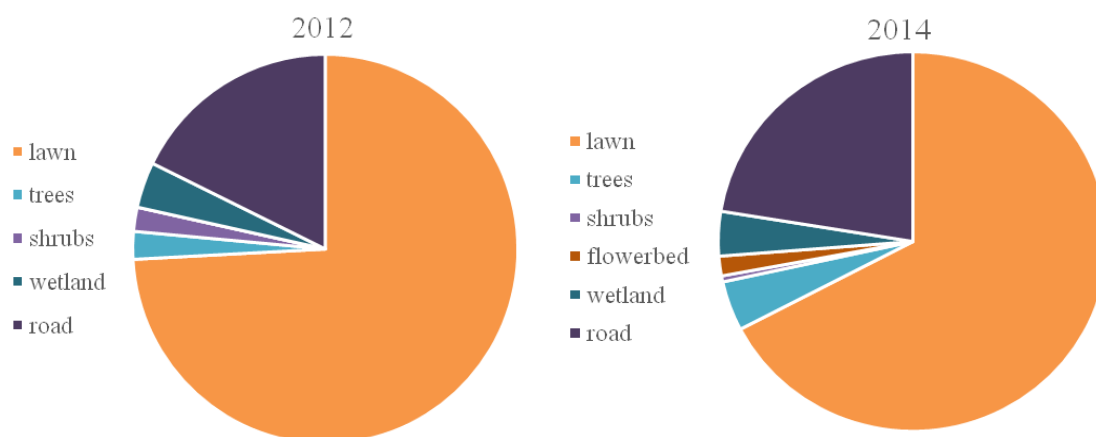


Рис. 27. Структура угодий городского парка до и после его реконструкции (lawn, газон; trees, деревья; shrub, кустарники; wetland, водно-болотные; road, дорога; flowerbed, цветник)

2.2.3. Карты почвенных свойств городского парка до и после его реконструкции

Методом интерполяции полевых данных созданы карты основных химических свойств почвы городского парка до и после его реконструкции (2012 и 2014 гг.). Карты сфокусированы на изменение пространственной вариабельности основных химических свойств почвы городского парка. Картирование было выполнено только для верхнего 30 см слоя, поскольку плотность выборки данных для него была самая высокая. Сравнение экспериментальных значений 2012 и 2014 гг. позволило оценить влияние изменений

структуры напочвенного покрова на свойства почвы. До реконструкции парка (2012 г.) карты свойств почв оказались более «пятнистыми», а после реконструкции - довольно однородными. На картах 2012 г. отчетливо видны несколько «горячих точек» в северо-западной, восточной и юго-восточной частях парка. Почва северо-западной части парка, к тому же, характеризовалась низким содержанием $C_{орг}$, слабокислым рН и была заболоченной. Почвы восточной части парка (высокое содержание $C_{орг}$ и P_2O_5) находились под кустарниковыми насаждениями, а юго-восточной (низкое содержание $C_{орг}$ и нейтральное рН) - прогулочная зона у подножия искусственного холма. Карты 2014 г. (после реконструкции) свидетельствуют о более высокой однородности свойств почвы. Содержание P_2O_5 и K_2O достаточно однородно с плавными границами между функциональными зонами. Карты содержания $C_{орг}$ и рН почвы отличаются пятнистостью, их высокие значения характерны для кустарниково-древесных насаждений и новых цветников (рис. 28).

Табл. 30. Свойства верхнего 30 см слоя почвы в разных угожьях парка до (2012 г.) и после его реконструкции (2014 г.)

Угожья ($\frac{2012}{2014}$)	рН _{Н2О}	$C_{орг}$, %	$N_{общ}$, мг/кг	P_2O_5 , мг/кг	K_2O , мг/кг
Газон	6.6 ± 0.72	1.8 ± 0.98	0.1 ± 0.07	358.1 ± 233.09	77.2 ± 38.61
	7.6 ± 0.51	2.3 ± 0.67	0.3 ± 0.09	356.9 ± 175.95	63.4 ± 34.20
Деревья	6.03	1.01	0.06	303.10	34.71
	7.6 ± 0.21	1.6 ± 0.71	0.3 ± 0.09	427.4 ± 126.31	64.0 ± 36.94
Кустарники	6.8 ± 0.43	2.2 ± 1.76	0.2 ± 0.10	545.1 ± 288.73	84.5 ± 58.67
	7.7 ± 0.43	1.4 ± 0.37	0.18	431.1 ± 240.70	42.4 ± 24.32
Водно-болотные	6.43	0.97	0.04	347.05	47.77
	7.2 ± 0.15	2.2 ± 1.27	<i>n. d.</i>	428.6 ± 95.11	29.6 ± 9.10
Клумбы	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.	н. д.
	7.7 ± 0.54	2.5 ± 1.40	0.31	413.3 ± 71.33	44.6 ± 22.39

н.д., нет данных

Обсуждение результатов

Пространственная вариабельность свойств почвы в городском парке

Почвы городских рекреационных зон обычно менее подвержены антропогенному нарушению и поэтому считаются более качественными по сравнению с таковыми других функциональных зон. Почвы городских парков по сравнению с таковыми жилых, промышленных и общественных территорий характеризуются большей однородностью (Vasenev et al., 2014; Сморкалов, Воробейчик, 2015; Horváth et al., 2017). Меньшая

нарушенность почв городских парков и их относительная химическая однородность позволяют рассматривать их фоновыми площадками для городского почвенного мониторинга (Иващенко и др., 2014; Khan et al., 2017).

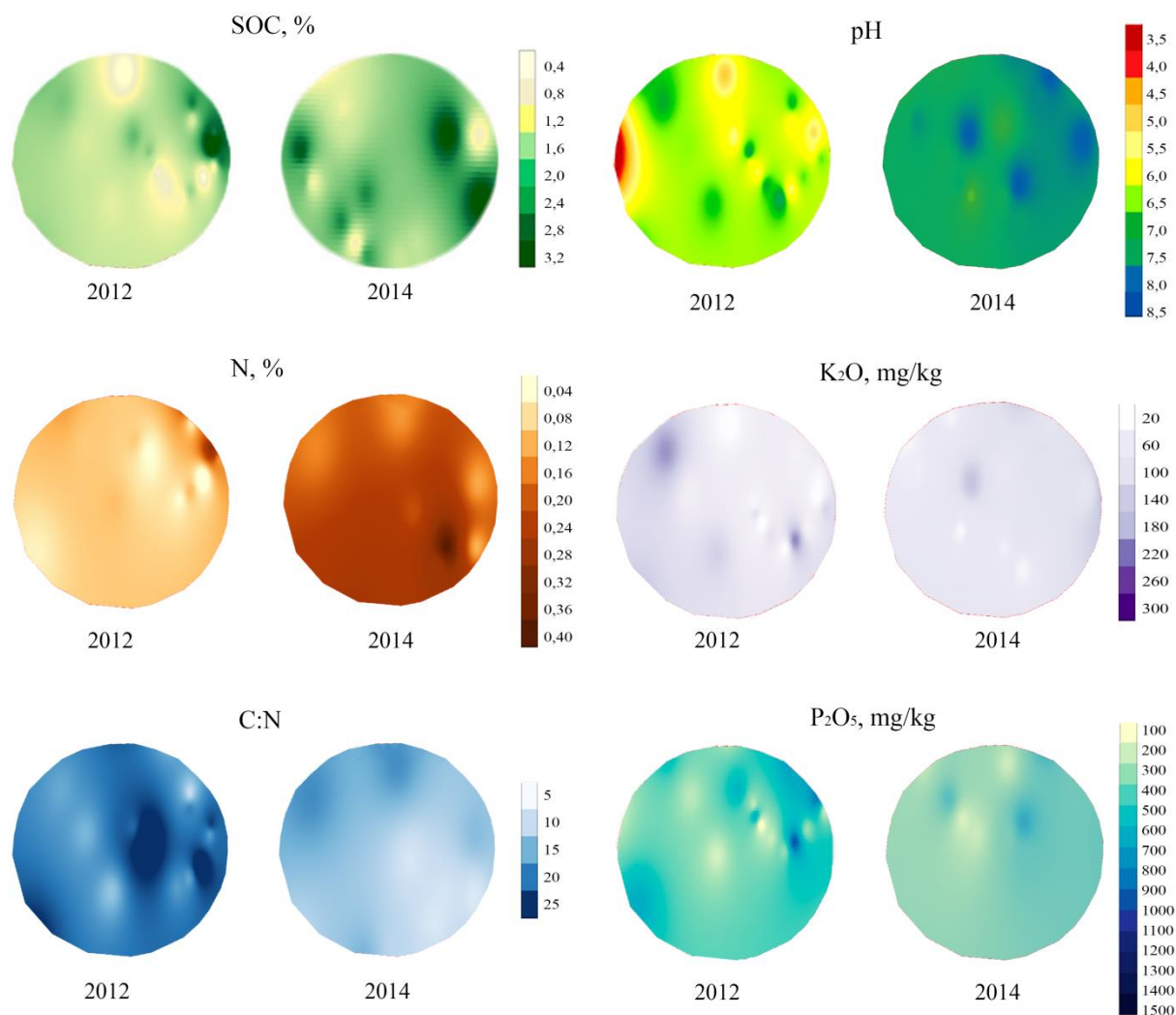


Рис. 28. Картограммы свойств почвы (0-30 см слой) городского парка до (2012 г.) и после (2014 г.) его реконструкции ($C_{орг}$, SOC)

В нашем исследовании проанализирована пространственная изменчивость свойств почвы городского парка в Московском мегаполисе. Свойства почвы этого городского парка были схожи с таковыми других рекреационных зон Москвы и городов, локализованных в бореальном климате (Pouyat et al., 2015; Rozanova et al., 2016), однако отличались для городских парков других климатических регионов (Саржанов и др., 2015; Ghosh et al., 2016). Почвенные условия в городских парках обычно близки таковым естественным экосистемам,

потому что в почвообразовании и особенностях развития почв преобладает биоклиматический фактор. При этом, почвы рекреационных зон, в отличие от промышленных или селитебных, локализованные в разных климатических условиях, различаются даже больше. Содержание $C_{\text{орг}}$ и N в почве исследованного городского парка оказалось больше, чем таковое в лесных или пахотных Московской области (Шишов, Войтович, 2002; Nilsson et al., 2002; Kurganova et al., 2014), но меньше - некоторых жилых и даже промышленных районов мегаполиса (Прокофьева и др., 2013; Vasenev et al., 2013). Такой факт можно объяснить внесением большого количества органических субстратов (компосты и торфо-песчаные смеси) в почву (Lorenz, Lal, 2009; Shchegoleva et al., 2017). Кроме того, для почв рекреационных зон города показана высокая скорость микробного дыхания (Livesley et al., 2010; Иващенко и др., 2014), что может способствовать быстрому разложению их $C_{\text{орг}}$. Значение рН почвы изученного нами парка было немного выше соответствующих естественных экосистем, но ниже (в среднем 7.0-7.5) – в целом для Москвы (Кульбачевский, 2015). Нейтральная и слабощелочная реакция городских почв объясняется поступлением извести (цементная пыль) и частицами бетона (стройки и цементные заводы) (Washbourne et al., 2012; Lorenz, Lal, 2015). Существуют нормативы качества почвы для газонов, деревьев и кустарников городов, значение рН рекомендуют равный 6.5 ГН-514-11, 2019). Эти же гигиенические нормативы контролируют содержание питательных веществ в городских почвах. В парке мы отмечали повышенное содержание P_2O_5 , что может быть связано с его дополнительным поступлением (фекалии домашних животных).

Созданные карты почвенных свойств показывают их высокую пространственную изменчивость (коэффициенты вариации 50-60%). Такие коэффициенты вариации отмечены для городских почв (Vasenev et al., 2014; Иващенко и др., 2014), но они оказались выше таковых для рекреационных зон. Разнообразная структура наземного покрова может быть основной причиной высокой изменчивости свойств почвы изученного городского парка. Значение рН почвы в «естественных» зонах (заболоченных местах и насаждениях деревьев) было ниже, чем на более «искусственных» газонах и цветниках. Таким образом, структура наземного покрова городского парка была основным фактором, влияющим на пространственную изменчивость его почвенных свойств.

Влияние реконструкции парка на свойства почвы

Нарушение почвы при реконструкции парка является одной из основных причин временной динамики ее свойств. Методы управления и почвенные процессы в разных функциональных зонах и типах земельного покрова, приводят к новым закономерностям в пространственном распределении свойств почвы. Например, реконструкция лесопарка г. Сеула (Корея) привела к значительному увеличению содержания почвенного $C_{орг}$ и его пространственной изменчивости (Bae, Ryu, 2015). На реконструированных участках в городском лесопарке Москвы (ЛОД-ТСХА) отмечено увеличение плотности почвы и значения рН (Dovletyarova et al., 2017). На исследованных участках парка мы обнаружили заметные изменения свойств почвы до и после его реконструкции, причем они различались для слоев 0-30 и 30-50 см. Так, в слое почвы 0-30 см после реконструкции парка отмечено увеличение содержания $C_{орг}$, N, значения рН, но снижение - отношения C:N. Более высокое содержание $C_{орг}$ в почве и существенное снижение отношения C:N (15-20 в 2012 и 5-10 в 2014 гг.) свидетельствует о высоком качестве органического вещества, применяемого для озеленения парка при реконструкции. Нейтральное и слабощелочное значение рН почвы связано, вероятно, с применением удобрений и другими почвенными добавками для создания газонов и клумб.

Инженерно-строительные работы с использованием цемента и других материалов, содержащих известь (создание пешеходных дорожек и строительства подвалов для новых павильонов), способствовали возрастанию рН почвы и его выравненности в границах парка. Уменьшение содержания $C_{орг}$ и N в слое 30-50 см после реконструкции может быть связано с истощением почвы. Компосты и удобрения, например, вносят на поверхность почвы, тогда как основная корневая зона и, соответственно, наибольшее потребление питательных веществ кустарниками и деревьями происходит на глубине 50 см и более.

Преобразование газонов в цветочные клумбы, а заболоченных земель - для роста деревьев и кустарников оказалось более благоприятным для показателей почвы (увеличение рН, $C_{орг}$ и N). Однако заметные изменения некоторых почвенных свойств были обнаружены даже на участках, где растительный покров оставался прежним. Например, в почве под газонами в 2014 г. рН был на 0.5-1.0 единиц выше, чем в 2012 г., что могло быть связано с попаданием в нее цементной пыли от строительных работ. На основании полученных карт

после реконструкции парка можно полагать снижение пространственной вариабельности почвенных свойств. Это можно объяснить разными преобразованиями во время реконструкции (выемка и перемещение верхнего слоя почвы, внесение компостов, удобрений и других добавок). Вероятно, с течением времени различные методы преобразования приведут к появлению более специфичных свойств почвы. Кроме того, исключение дорог и тротуаров из проведенного анализа может также снизить пространственную изменчивость почвенных свойств. В некоторых публикациях указывают на значимость грунтов под твердыми покрытиями, которые содержат значительные запасы $C_{орг}$ и N (Lorenz, Lal, 2009; Piotrowska-Dlugosz, Charzynski, 2015). Однако в наших исследованиях мы картировали свойства почвы верхнего 0-30 см слоя, который полностью снимается при строительстве дорожной инфраструктуры. Включение мощеных участков парка в карты-схемы могло бы их изменить, например, за счет более резких границ между разными локализациями. Но мы считаем, что полученные результаты о пространственной изменчивости свойств почвы под влиянием реконструкции являются весьма надежными.

Итак, городские парки обеспечивают важные экосистемные услуги, их почвы менее нарушены и загрязнены, чем другие функциональные зоны городов, и их обычно рассматривают как эталоны городских почв. В нашем исследовании обнаружено влияние реконструкции парка на свойства почвы и их пространственную изменчивость. Так, в верхнем слое почвы выявлено увеличение содержания $C_{орг}$ и N, значения pH, но снижение - отношения C:N. Преобразование газонов и заболоченных земель парка оказало наиболее положительное влияние на химические свойства почвы. И хотя структура напочвенного покрова парка после реконструкции оказалась разнообразной, свойства почвы – напротив, стали более однородными. Современная урбанизация и растущее понимание важности устойчивого развития городов приведут к дальнейшему расширению зеленых зон за счет создания новых городских парков и реконструкции уже существующих. Результаты исследования могут быть использованы для прогнозирования возможных изменений почвенного покрова при расширении и реорганизации зеленых зон, что необходимо для поддержки решений в области городского планирования и управления почвой в устойчивых городах.

Глава 3. Экосистемные сервисы городских почв

3.1. Устойчивость почв к загрязнению тяжелыми металлами как ключевой экосистемный сервис городских почв Москвы

Глобальная урбанизация увеличивает «шанс» признания важности городских почв, в том числе и в контексте выполняемых ими функций и экосистемных услуг (сервисов) (Pickett et al., 2011; Morel et al., 2015). В формировании городских почв преобладают прямые и косвенные антропогенные воздействия, результатом которых являются их специфические свойства и происходящие в них процессы (Lorenz, Lal, 2009; Yang, Zhang, 2015). Человек оказывает косвенное воздействие на городские почвы – влияет на факторы почвообразования. Следствием такого воздействия является изменение запасов, прежде всего, углерода и азота в городских почвах (Lorenz, Lal, 2009; 2015), ее температуры (Savva et al., 2010) и водного режима (Смагин, 2012). Прямое антропогенное воздействие связано и с изменением физических (например, уплотнение) и химических (засоление, pH, загрязнение) свойств почвы (Строганова и др., 1997; Lehman, Stahr, 2007; Vasenev et al., 2017). Среди прямых антропогенных воздействий на городские почвы загрязнение является, вероятно, наиболее изученным. В многочисленных исследованиях рассматривается влияние загрязнения на микробную активность почвы (Castaldi et al., 2004; Vasenev et al., 2013), растительную биомассу и ее химический состав (McGrath et al., 2001; He et al., 2005; Gosse et al., 2016). Кроме того, для почв городских территорий большое внимание уделяется влиянию их загрязнения на здоровье человека (Vityukova et al., 2000; Poggio et al., 2009). Городские почвы являются поглотителями (стоком) и источниками загрязняющих веществ, причем их потенциальный перенос из почвы в организм человека (например, через грунтовые воды, пыль и растительную биомассу) представляет определенный риск для его здоровья и влияет на качество жизни в городах (Van Kamp et al., 2003; ЕС, 2006; Chen et al., 2007; Berasuluce et al., 2019; Taria-Gatica et al., 2020).

Тяжелые металлы (ТМ) являются наиболее типичными загрязнителями городских территорий (Герасимова и др., 2003; Yang, Zhang, 2015). ТМ обладают высокой устойчивостью к химическому и биологическому разложению и накапливаются в городских почвах в течение длительного времени, увеличивая потенциальный риск неврологических, респираторных и онкологических заболеваний, а также крови человека (Laumbach, Kirpen,

2012; Jiang et al., 2018). Загрязнение городских почв ТМ согласно исследованию Morel et al (2015) является одним из основных экологических дис-сервисов (вредных сервисов), снижающих их социально-экономическую и экологическую ценность. С другой стороны, устойчивость городских почв к загрязнению ТМ является их важным регулирующим сервисом (Adhikari, Hartemink, 2016; Levin et al., 2017). Этот сервис можно различать как по уровню загрязнения почвы ТМ, так и по ее буферной способности иммобилизовать их растворимые формы. Буферную способность почвы можно оценить по свойствам и процессам, влияющим на подвижность ТМ и их доступность для растительности, а также на способность к выщелачиванию в грунтовые воды (Poggio, Vrcaj, 2009; Luo et al., 2011). Значение рН почвы и ее гранулометрический состав являются важными факторами подвижности ТМ. Так отмечено, что кислая среда и легкий гранулометрический состав почвы способствуют их высокой подвижности (Richards et al., 2000; Пляскина, Ладонин 2009). Следовательно, содержание ТМ в почве, ее рН и грансостав можно рассматривать в качестве основных показателей оценки устойчивости городских почв к их загрязнению и как их важный экосистемный сервис.

О неоднородности свойств городских почв, включая содержание ТМ, рН и гранулометрический состав, сообщалось во многих исследованиях (Vasenev et al., 2013; Zhou et al., 2015; Li et al., 2018). Транспорт, промышленность и технология управления являются основными источниками ТМ в городских почвах (Li et al., 2001; Wei, Yang, 2010; Kumar et al., 2017). При этом пространственное распределение ТМ в почве города может быть осложнено влиянием ее уплотнения, исторического и функционального зонирования, стандартов и практики почвенного конструирования и управления почвой (Nikolaeva et al., 2016; Timofeev et al., 2016; Kosheleva et al., 2018). Гранулометрический состав и рН городских почв подвержены воздействию множества факторов, которые обычно трудно объяснить только характеристиками землепользования и растительного покрова (Строганова и др., 1997; Yang, Zhang, 2015). Большинство городов поддерживают регулярные кампании по мониторингу почвы, направленные на оценку и контроль ее качества и, в первую очередь, уровня загрязнения ТМ. Данные о загрязнении почвы ТМ, сообщаемые природоохранными органами населению, обычно ограничиваются их средними значениями для административной единицы (район, городской округ) (Кульбачевский и др., 2016). Эта

информация может быть полезной для административных целей, однако она не отражает реальных пространственных закономерностей загрязнения городской почвы ТМ, а также ее устойчивости к нему.

Цель исследования - оценка пространственных закономерностей содержания ТМ в почвах Московского мегаполиса и способности почв «сопротивляться» этому загрязнению, который можно считать важным экосистемным сервисом.

Территория исследования

Москва – столица России и одна из больших урбанистических территорий в Европе (Argenbright, 2011). Москва (55°45'N; 37°37'E) расположена в центре Восточно-Европейской равнины на Москве-реке, в междуречье Оки и Волги, высота над уровнем моря в среднем 180 м. В Москве умеренно-континентальный климат со среднегодовой температурой 5.8°C и среднегодовым количеством осадков 600 мм. Москва расположена в южно-таежной биоклиматической зоне, но в городской растительности преобладают интродуценты (липа, тополь, клен, каштан, береза и др.). На большей территории мегаполиса естественные зональные почвы (Retisols, ретисоли) замещены полуестественными или полностью искусственными городскими почвами (Герасимова и др., 2003; Прокофьева и др., 2011; 2014). Территория города включает в себя различные зоны землепользования: жилые, промышленные, коммерческие и более 700 зеленых зон, в том числе 120 особо охраняемых территорий (data.mos.ru). Наше исследование было сфокусировано на 9-ти административных округах (АО) «старой Москвы» (в границах Москвы до 2012 г.), охватывающих 40% городской территории с почти 95% населением города (РОССТАТ, 2019). Площадь дорог Москвы составляет в среднем 8% в ее центральной части и 2-3% - в пригородах (stroim.mos.ru). В Москве транспорт и промышленность являются основными источниками загрязнения почв ТМ, среди которых доминируют - медь, цинк, свинец и кадмий (Обухов, Лепнева, 1987; Гладков, 2007; Кульбачевский, 2017). Однако недавние исследования почв, основанные на применении атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, информируют о более широком диапазоне загрязняющих веществ, включая мышьяк, вольфрам, висмут и молибден (Касимов и др., 2016; Kosheleva et al., 2018).

Почвы

Исследования почв проводили в 2018 г. в рекреационных (парки, скверы, городские газоны), жилых, общественных и промышленных зонах мегаполиса. В рекреационных зонах выбрано 50 точек отбора образцов, жилых – 79, общественных - 64, промышленных – 27 и фон (городские лесопарки) – 4 (всего 224) (рис. 29). Расстояние между точками отбора образцов варьировало от 0.5 до 9.0 км. Автомобильный транспорт является основным источником загрязнения почвы ТМ в Москве. Поэтому образцы почвы в каждой зоне землепользования были отобраны на разном расстоянии от дорог. Так, треть всех отобранных образцов были на расстоянии 50 м от дороги, в их числе 8% - на расстоянии 10 м и 13% - от 10 до 30 м. В каждой выбранной точке (площадке) образцы верхнего почвенного слоя (0-20 см, четыре угла и центр) отбирали буром, а затем смешивали. Схема отбора образцов почвы предусматривала только открытые (не запечатанные) участки. Однако влияние герметизации (запечатывания) учитывали косвенно, а именно удалением от ближайших запечатанных поверхностей (дороги, пешеходные дорожки, отмостка зданий).

Отобранные почвенные образцы были высушены на воздухе, просеяны через сито с ячейками 1 мм, фрагменты корней и растений удалены. В образцах определяли физические (текстура или гранулометрический состав, содержание физической глины, <0.01 мм) и химические (органический углерод почвы, $C_{орг}$, бихроматное окисление, окончание спектрофотометрическое (Воробьева, 1998), рН водной суспензии (потенциометрический метод) показатели почвы. В почвенных образцах определяли и содержание следующих ТМ: никель (Ni), медь (Cu), цинк (Zn), свинец (Pb), кадмий (Cd), мышьяк (As), хром (Cr), марганец (Mn) (атомно-адсорбционная спектрометрия) и ртуть (Hg) (РА-915 анализатор с атомизированным распылением, analyzer with the atomizing prefix RP-91C; атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой). Детектируемое количество для Ni, Cu, Zn, Pb и Mn составило 0.5 мг кг^{-1} , для Cd и As - 0.05 мг кг^{-1} , для Hg – 0.005 мг кг^{-1} .

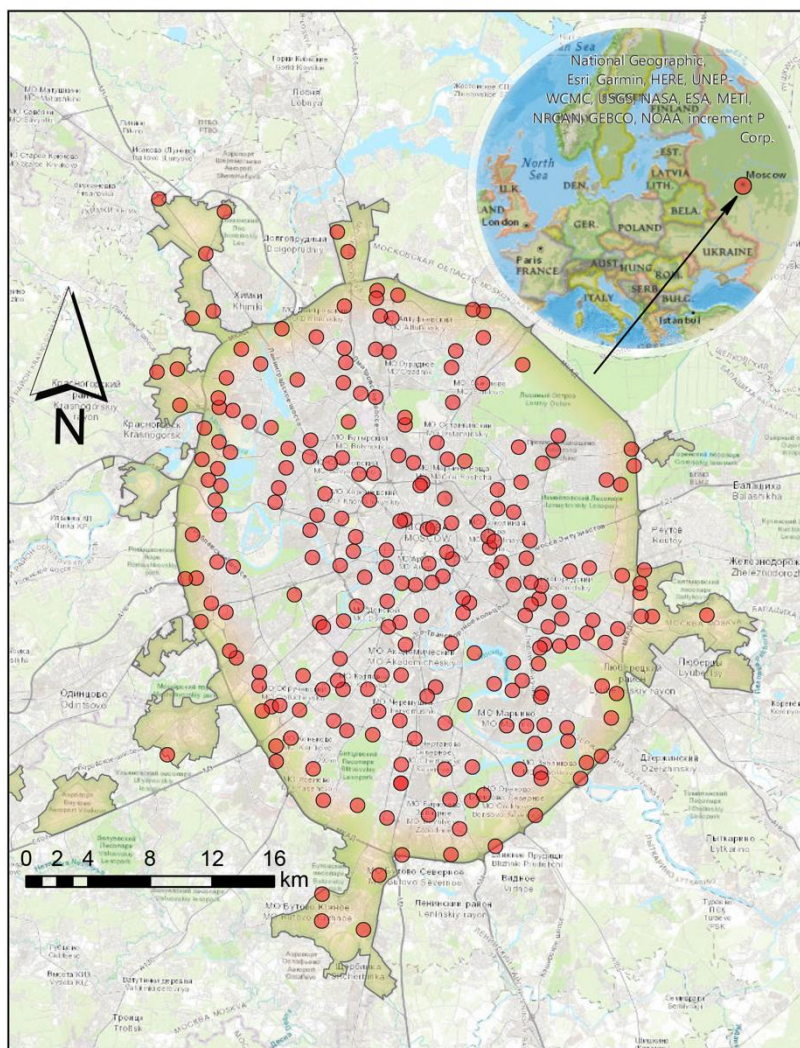


Рис. 29. Точки отбора образцов почвы (всего 224) на территории Москвы

3.1.1. Расчетные индексы для оценки загрязнения почв тяжелыми металлами

Загрязнение почвы несколькими ТМ было оценено интегральными индексами, широко известными в отечественной и зарубежной практике для оценки качества почвы и контроля окружающей среды: Z_c (МУ-2.1.7.730-99, 2013), $PI_{Nemerow}$ pollution index (Cheng et al. 2007; Kowalska et al., 2016) и PERI для оценки экологического риска (Lim et al. 2008; Weissmannova, Pavlovsky, 2017).

Индекс Z_c (≤ 7 ТМ) рассчитывали уравнением 1.

$$Z_c = \sum K_{Ci} - (n-1), \text{ где} \quad (1)$$

K_{Ci} , коэффициент концентрации i -ого ТМ; n , количество ТМ.

Значение K_{Ci} рассчитывают как отношение содержания ТМ в загрязненной и фоновой

(природное содержание) почве согласно уравнению 2.

$$K_{Ci} = C_i / C_b, \text{ где} \quad (2)$$

C_i , актуальное содержание i -ого ТМ в почве, мг кг^{-1} ; C_b , фоновое содержание i -ого ТМ в почве, мг кг^{-1} .

Фоновое содержание ТМ в Retisols суглинистой и песчаной структуры основано на национальном стандарте (СП 11-102-97, 1997), который составляет (мг кг^{-1}) для: Ni (6), Cu (8), Zn (28), Pb (6), Cd (0.05), As (1.5), Mn (1500), Hg (0.05); и для Retisols с суглинистой и глинистой структурой - Ni (20), Cu (15), Zn (45), Pb (15), Cd (0.12), As (12.2), Mn (1500), Hg (0.1).

Расчетный индекс Z_c множественного загрязнения ТМ используется для ранжирования городских почв: допустимый - $Z_c < 16$, особо опасный - $Z_c > 128$. Считают, что определенные категории загрязнения ограничивают использование почвы (например, для детских площадок) или инициируют удаление загрязненной почвы и ее замену чистой (табл. 31).

Табл. 31. Категория и характеристика (ПДК, предельно допустимая концентрация) загрязнения почв ТМ (согласно МУ, 2013 и расчетному индексу, Z_c)

Категория	Z_c	Характеристика
Разрешаемая	<16	Содержание выше естественных фоновых уровней, но ниже ПДК.
Умеренно опасная	16-32	Содержание выше ПДК по санитарным, водным и воздушным миграционным показателям, но ниже допустимого уровня по транслокационному. Не рекомендуется для детских площадок и садов, школ.
Высоко опасная	32-128	Содержание выше ПДК по показателю предельной транслокационной опасности. Исключается контакт почвы с незащищенными социальными группами (дети, беременные женщины, пожилые люди).
Экстремально опасная	>128	Содержание выше ПДК по всем показателям опасности. Рекомендуется удаление загрязненной почвы и ее рекультивация.

Индекс загрязнения $PI_{Nemerow}$ рассчитывают на основе уравнения 3.

$$PI_{Nemerow} = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n PI\right)^2 + PI_{max}^2}{n}}, \text{ где} \quad (3),$$

PI, единый индекс загрязнения отдельными ТМ, PI_{max} , максимальное значение PI для всех ТМ; n, количество ТМ.

Единый индекс загрязнения отдельными тяжелыми металлами (PI) рассчитывают согласно уравнению 4.

$$PI = \frac{C_i}{B}, \text{ где} \quad (4),$$

C_i , актуальное содержание i-ого НМ в почве, $mg\ kg^{-1}$; B, геохимическое фоновое содержание ТМ согласно Kabata-Pendias, Pendias (2011): Ni (29), Cu (38.9), Zn (70), Pb (27), Cd (0.41), As (0.67), Mn (488), Hg (0.07) (Kowalska et al., 2016).

Значение $PI \leq 1$ - слабое загрязнение, 1-3 – умеренное; ≥ 3 – сильное.

Кроме того, сумма индекса загрязнения (PI_{sum}) и интегрированного порогового индекса загрязнения (IPI) рассчитано как среднее значение PI для 8-ми ТМ. На основании IPI загрязнение оценивалось как низкое ($IPI \leq 1$), умеренное ($1 < IPI < 2$) или сильное ($IPI \geq 2$). Согласно индексу $PI_{Nemerow}$ выделено пять категорий загрязнения ТМ городских почв (≤ 0.7 , чистое; 0.7-1, предупреждающее; 1-2, слабое загрязнение; 2-3, умеренное; ≥ 3 , сильное).

Индекс потенциального риска (PERI или RI) рассчитан по уравнению 5. Он основан на трех показателях: единый индекс экологического фактора риска - E_r^i (уравнение 5), фактор токсического отклика на конкретный металл - T_r^i согласно Hakanson (1980) и PI (Kowalska et al., 2018).

$$PERI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (5)$$

$$E_r^i = T_r^i * PI \quad (6)$$

Значение T_r^i согласно Hakanson (1980): Ni (5), Cu (5), Zn (1), Pb (5), Cd (30), As (10), Mn (1), Hg (40).

Согласно индексу PERI риск загрязнения городских почв ранжируется от низкого (<150), умеренного (150-300), высокого (300-600) и очень высокого (>600).

3.1.2. Методы картирования и оценка устойчивости городских почв к загрязнению тяжелыми металлами

Данные о содержании ТМ в определенных точках мегаполиса были интерполированы

методом обратного взвешивания расстояний (Inverse Distance Weighting, IDW) со степенью 2, который широко используется в цифровом картографировании почв (Hengl et al., 2007; Ahmed et al., 2017). Весь набор данных был разделен на группы моделирования ($n=174$) и проверки ($n=50$). Для проверки точки исследования были выбраны случайным образом. Различие между наблюдаемыми и предсказанными значениями была выражено ошибкой среднего (Mean Error, ME), коэффициентом корреляции Пирсона (r) и коэффициентом детерминации (R^2). Созданы карты для отдельных свойств почвы (грансостав, pH, содержание ТМ). Карты индекса Z_c созданы на основе карт каждого из 8-ми ТМ с использованием программы Raster Calculator plugin. Для создания всех полученных карт загрязнения почв ТМ использовали программу ESRI ArcPro software.

Для оценки устойчивости городских почв к загрязнению ТМ учитывали следующие показатели: уровень загрязнения (выражен Z_c), гранулометрический состав почвы и pH_{H_2O} (отражает подвижность ТМ). Индекс Z_c , в отличие от $PI_{Nemerow}$ и $PERI$, связан с потенциальным риском для здоровья человека и соответствующими ограничениями землепользования. Кроме того, индекс Z_c является официально признанным для оценки качества почв в Москве (и в целом в России), что важно для дальнейшей практической реализации разрабатываемых карт экосистемных услуг.

Таким образом, фактор загрязнения почв ТМ для оценки и картирования экосистемного сервиса представлен в нашей работе индексом Z_c . Он указывает на риск загрязнения почвы ТМ, такие факторы как грансостав и pH указывают на способность почвы противостоять или смягчать влияние ТМ. Каждый из этих трех факторов (Z_c , pH, грансостав) оценен от 1 до 3, где 1 соответствует низкому загрязнению/высокой буферной способности почвы, 3 - высокому загрязнению/низкой буферной способности (табл. 32). Результирующий балл этого сервиса оценивали как среднее гармоническое для отдельных факторов. На основе созданных карт проанализированы пространственные закономерности устойчивости городских почв к загрязнению ТМ.

Статистика

Данные о свойствах почв, в том числе и содержание ТМ, обработаны по стандартным методикам описательной статистики и представлены средним значением, медианой,

стандартным отклонением, стандартной ошибкой. Для сравнения городских почв с эталонными участками городских лесопарков использовался двух выборочный t-критерий (Two-sample t-test). Взаимосвязь между содержанием ТМ была проанализирована корреляцией Пирсона и линейной регрессией для выявления сходства источников загрязнения. Анализ данных и визуализация были выполнены в RStudio Version 1.2.5019 software.

Табл. 32. Ранжирование факторов (балл), влияющих на устойчивость городских почв к загрязнению тяжелыми металлами

Балл	Фактор		
	Загрязнение (Zc)	pH почвы	Грансостав
1	<16	6.5-7.5	Торф и глина
2	16-32	5.5-6.5, >7.5	Суглинок и супесь
3	32-128	<5.5	Супесь и песок

3.1.3. Физические и химические свойства почв, наличие тяжелых металлов

Изученные свойства почв мегаполиса характеризуются высокой пространственной изменчивостью. Супесчаные (loamy sands) и суглинистые (loams) почвы характерны для 55 и 22% исследованных точек, смесь торфа и песка (широко используется в инженерных городских конструкциях) - для 19%, а песчаные – менее 2%. Гранулометрический состав почвы фоновых лесов был более тяжелый. Значение pH почвы города варьировало от 4.2 до 8.3, в среднем - близко к нейтральному (7.4). Существенных различий в значении pH почв между функциональными зонами обнаружено не было. Содержание $C_{орг}$ городских почв варьировало в широком диапазоне (в среднем 8.5%), причем в нескольких точках оно достигало 30-40% (в основном в общественных зонах). Таким образом, основные изменения свойств верхнего слоя почвы в Москве связаны с нейтрализацией почвенной кислотности, облегчением ее структуры и увеличением содержания $C_{орг}$, что может оказывать влияние на их способность противостоять загрязнению ТМ (рис. 30).

Распределение содержания ТМ в почвах мегаполиса оказалось сильно гетерогенным. Например, содержание Cu и Pb в почве составило от 5 до 278 мг кг⁻¹ и от 3 до 245 мг кг⁻¹ соответственно. Коэффициент пространственной вариации для всех определяемых ТМ был

выше 50%, а для Cd – даже 183%. Сравнение этих показателей с их ориентировочно допустимой концентрацией (ОДК, табл. 33) в почве свидетельствует о превышении ТМ в более 30% исследованных точек, а для Zn и Cd – более 60%. Следует отметить, что для 6-ти (As, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg) из 8-ми определяемых металлов значение ОДК входило в их 95% доверительный интервал распределения. Следовательно, потенциальные риски для окружающей среды и здоровья человека от ТМ в почвах Москвы не следует исключать.

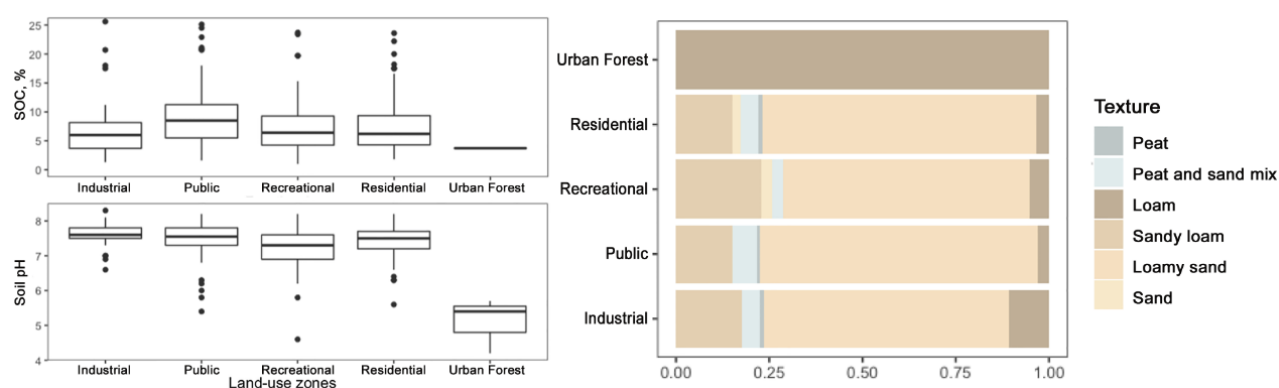


Рис. 30. Содержание органического углерода (SOC, $C_{орг}$), значение pH_{H_2O} и гранулометрический состав (texture) почвы (0-20 см) в разных функциональных зонах Москвы (Industrial, промышленная; Public, общественная; Recreational, рекреационная; Residential, жилая; Urban forest, городской лес – фон)

Табл. 33. Ориентировочно допустимые концентрации тяжелых металлов в почве ($mg\ kg^{-1}$, согласно ГН-2.1.7.2042-06, 2010)

Почва	Ni	Cu	Zn	Mn	Pb	Cd	As	Hg
Песчаная и супесчаная	20	33	55	1500	32	0.5	2	2.1
Суглинистая и глинистая, $pH < 5.5$	40	66	110	1500	65	1.0	5	2.1
Суглинистая и глинистая, $pH > 5.5$	80	132	220	1500	130	2.0	10	2.1

Наибольшее превышение ОДК показано для Zn в почве общественных ($143.8 \pm 105.3\ mg\ kg^{-1}$), промышленных ($121.5 \pm 133.9\ mg\ kg^{-1}$) и селитебных ($112.0 \pm 86.9\ mg\ kg^{-1}$) зон. Наибольшее содержание Pb было выявлено в почвах общественных территорий ($42.4 \pm 42.1\ mg\ kg^{-1}$) и преимущественно для их легкой структуры. Содержание Cd в почве города

превышало его пороговые значения в почти половине изученных точек. Медианные значения трех ТМ (As, Cd, Zn) превышало соответствующие пороговые величины для промышленных и общественных зон, которые оказались сильно загрязнены. Содержание ТМ в городских лесопарках (фон) и их пространственное распределение существенно отличалось от других функциональных зон. Так, содержание Zn, Cd, Pb и Hg в почве городских лесопарков было значимо ниже, чем где-либо в городе, однако для As, Cu, Ni и Mn – напротив, выше (рис. 31).

Для большинства исследованных точек города обнаружено множественное загрязнение почв ТМ. Содержание разных металлов в почве сильно и положительно коррелировало (для Zn и Cu, $r=0.76$; для Cu и Cd $r=0.72$; для Ni и Cd, $r=0.75$), что может указывать на их сходные источники поступления. Множественное загрязнение почв ТМ, иллюстрируемое индексами загрязнения, подтверждает ее неоднородность в Москве. Медианные значения индексов PERI и $PI_{Nemerow}$ выявили умеренный риск и слабое загрязнение соответственно в почвах Москвы. Медианное значение индекса Z_c также свидетельствует об умеренном риске загрязнения ТМ с возможным ограничением для детских площадок и садов, школ. Сравнение интегральных показателей (индексов) по разным функциональным зонам выявило новые закономерности распределения ТМ по сравнению с таковым отдельных металлов (рис. 32). Оказалось, что в почве общественных зон города выявлено превышение допустимого загрязнения ТМ, которое можно характеризовать категориями умеренного / опасного и высокого потенциального экологического риска согласно индексам $PI_{Nemerow}$, Z_c и PERI соответственно. Загрязнение почвы ТМ этими тремя индексами в большинстве изученных точек оказалось на границе нижнего предела и умеренной опасности. Наименьший риск загрязнения ТМ выявлен для почв городских лесопарков, для них медианное значение индекса Z_c соответствует допустимому загрязнению, PERI - низкому риску и $PI_{Nemerow}$ - нет риска (чистая почва).

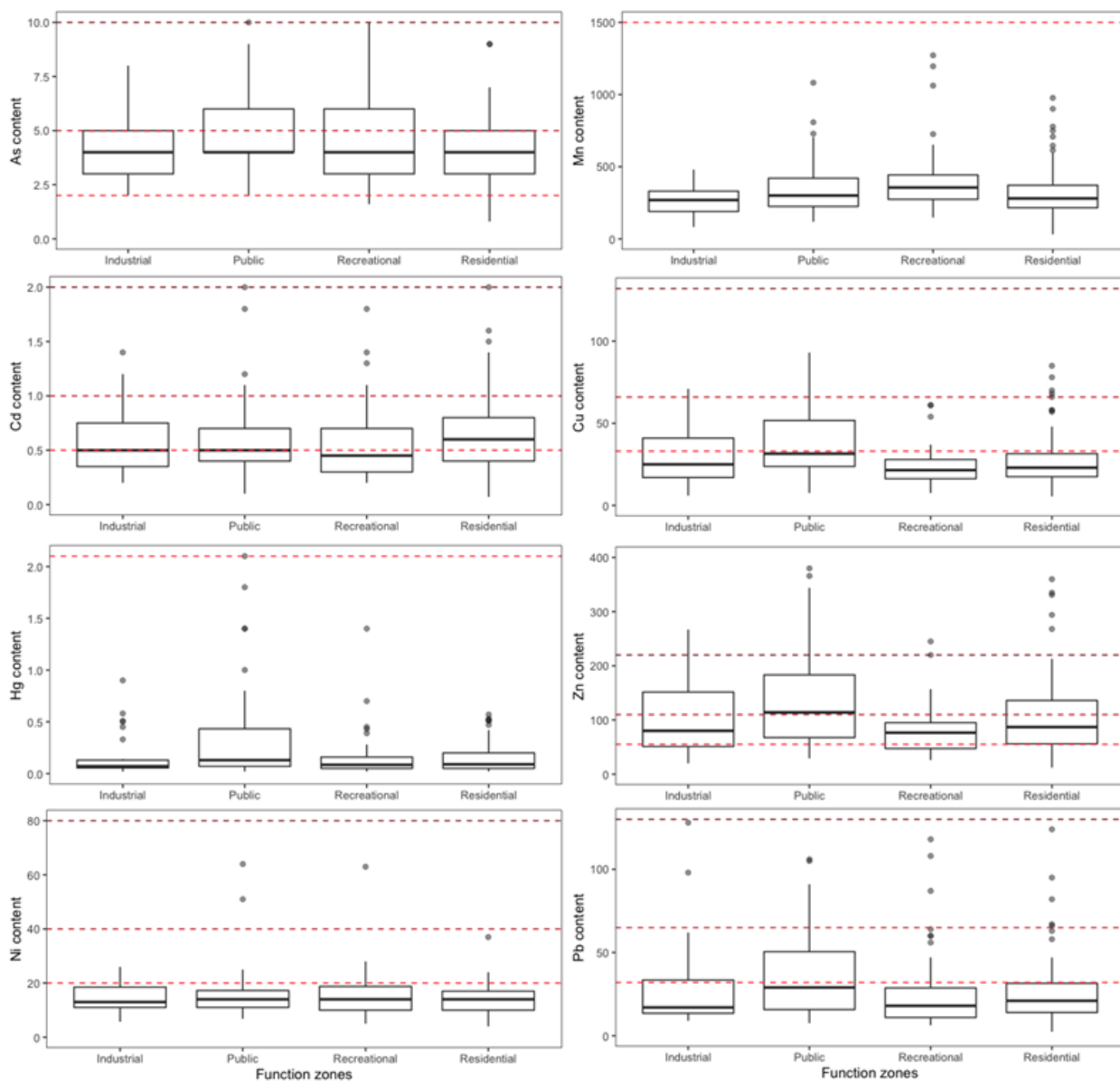


Рис. 31. Содержание тяжелых металлов (мг кг^{-1}) в почве разных функциональных зон Москвы (Industrial, промышленные; Public, общественные; Recreational, рекреационные; Residential, жилые). Линии: оранжевые – ориентировочно допустимая концентрация (ОДК) для песчаных и супесчаных почв, красные - ОДК для суглинистых и глинистых почв с $\text{pH} < 5.5$, темно-красные - ОДК для суглинистых и глинистых почв с $\text{pH} > 5.5$

3.1.4. Карты устойчивости почвы к загрязнению тяжелыми металлами

Для анализа пространственной закономерности устойчивости почв Московского мегаполиса к загрязнению ТМ, как важной экосистемной услуги, были созданы и совмещены карты для индекса Z_c , значения pH и гранулометрического состава почвы. Карта Z_c выявила четкие закономерности загрязнения почвы (рис. 33). Почти вся центральная и восточная части

мегаполиса оказались в зоне особо опасного загрязнения ТМ. Выделенные зоны загрязнения хорошо согласуются с плотностью автомобильных дорог (наибольшая в центре) и локализацией промышленных зон (наибольшая на востоке). На юге и северо-западе города также выявлено несколько очагов повышенного риска загрязнения почв ТМ. Территории с наименьшим загрязнением совпали с городскими лесами, парками и заповедными зонами (зеленые зоны в пригородах к северу, западу и югу от центра города). Созданная карта подтверждена независимым набором данных. Сравнение экспериментальных и смоделированных наборов данных выявило небольшое занижение индекса Z_c выбранной моделью ($ME=0.2$). Однако значительная положительная корреляция ($r=0.45$, $p<0.01$) подтверждает надежность результатов модели в предсказании пространственных закономерностей. Коэффициенты детерминации ($R^2=0.2$, $p<0.05$) также подтверждают значимую регрессию между экспериментальными и модельными данными, хотя последние объясняют только 20% их общей вариабельности.

Разработанная карта, отражающая множественное загрязнение почв ТМ (по индексу Z_c), была совмещена с картами почвенных свойств, определяющих их устойчивость к загрязнению (рН и грансостав). Все карты были классифицированы на основе 3-балльного ранжирования (описано выше) и создана финальная карта, оценивающая устойчивость городских почв к загрязнению ТМ (рис. 34). Эта карта иллюстрирует новые пространственные закономерности по сравнению с таковой множественного загрязнения (рис. 33) и четче выявляет мозаичность пространственной структуры почв Московского мегаполиса. Наиболее устойчивыми к загрязнению ТМ оказались почвы зеленых насаждений в северо-западной и юго-западной частях города, в которых низкий риск загрязнения совпадал с их суглинистым составом. Следует отметить, что форма выделенных многоугольников на рис. 33 отличалась от таковой на рис. 34. Несоответствие между этими картами было для точек с кислыми значениями рН, что, в свою очередь, снижало устойчивость почв даже к слабому загрязнению ТМ. Определенные различия в картах «устойчивости» (рис. 34) и «загрязнения» (рис. 33) выявлены для центральной и восточной частей города. Высокие риски загрязнения почв ТМ в центре города компенсировались частично их нейтральным значением рН и преобладанием торфяных смесей в верхнем слое. В результате центральная часть города с низкой устойчивостью почв к ТМ (рис. 34)

оказалась почти на 50% меньше таковой карты загрязнения (рис. 33). В восточной части города, где высокие риски загрязнения ТМ совпадали с песчаными почвами, показана их низкая устойчивость.

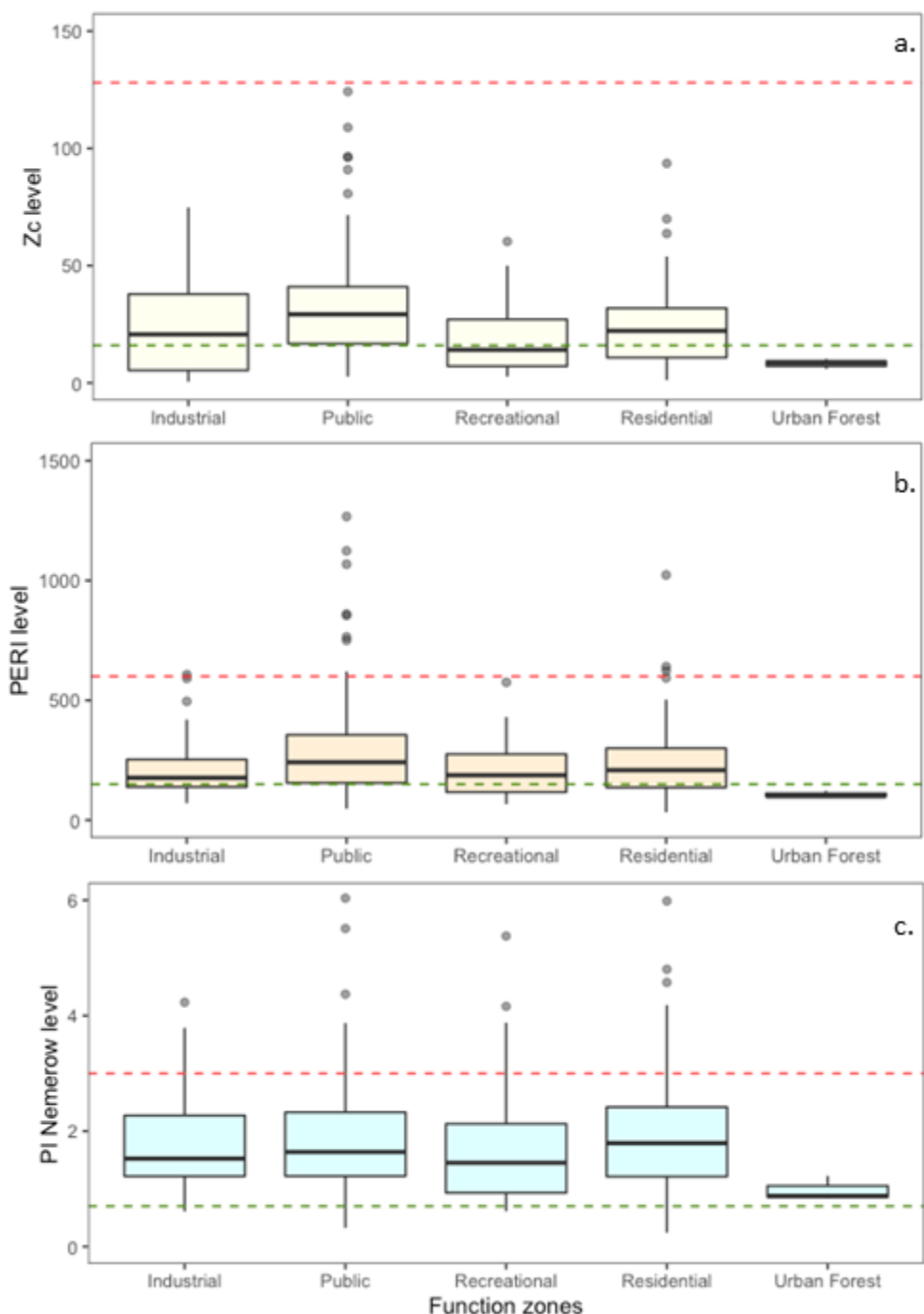


Рис. 32. Уровень загрязнения почвы металлами в разных функциональных зонах Москвы (Industrial, промышленные; Public, общественные; Recreational, рекреационные; Residential, жилые), аппроксимированных: а) – множественным индексом загрязнения (Zc), б) – индексом потенциального экологического риска (PERI) и в) – индексом Nemerow Index ($PI_{Nemerow}$) (зеленая линия иллюстрирует слабый риск, красная – высокий)

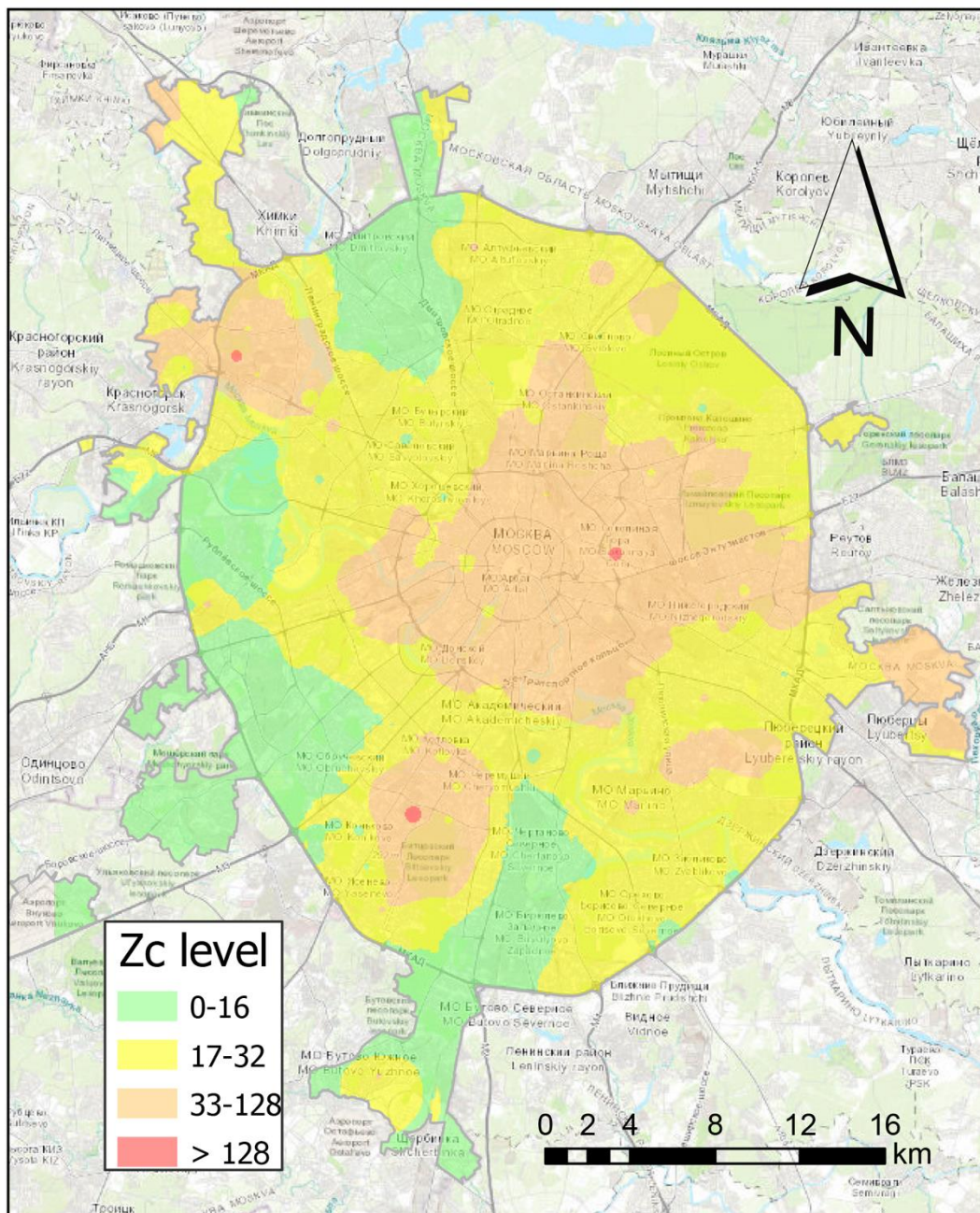


Рис. 33. Карта Москвы согласно индексу множественного загрязнения почвы тяжелыми металлами (Z_c : <16 , допустимый: >128 , особо опасный)

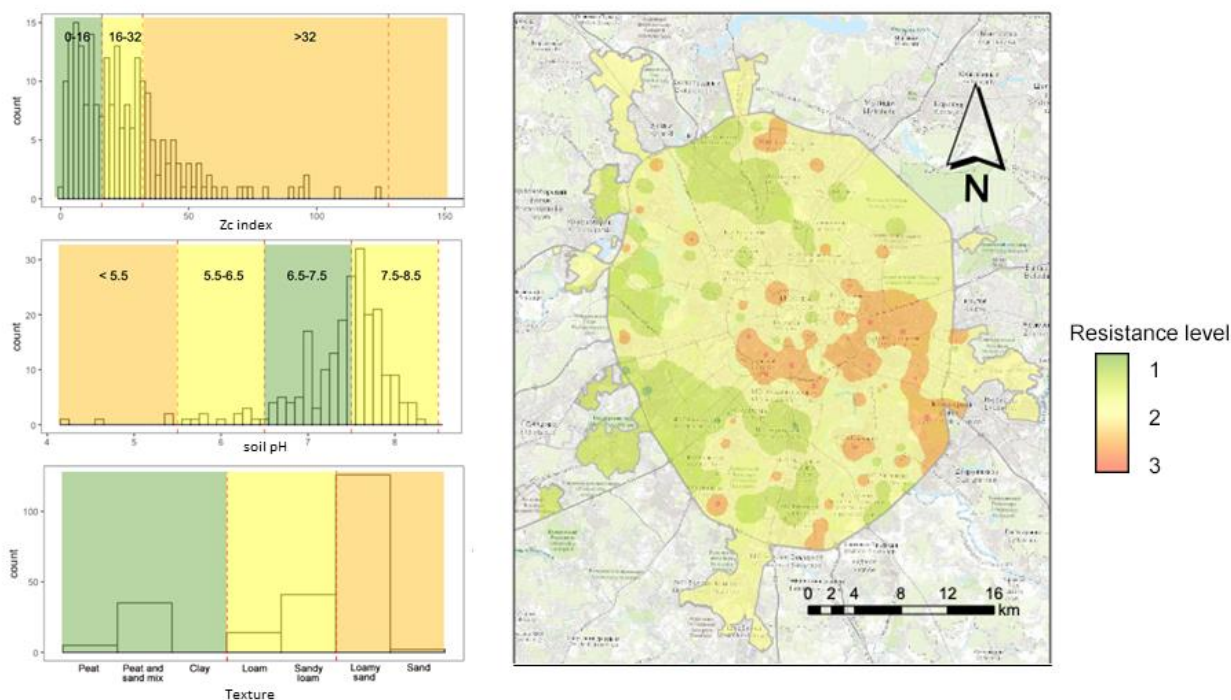


Рис. 34. Карта устойчивости почв (Resistance level) к загрязнению тяжелыми металлами (справа), распределение и индивидуальное ранжирование индекса множественного загрязнения Zc и буферной емкости (soil pH, texture) почв (слева). Цвета на схемах соотносятся с ранжированием: зеленый (слабый риск) – 1; желтый - 2; красный (высокий риск) – 3

Обсуждение результатов

Загрязнение почв тяжелыми металлами в Москве

Загрязнение почв ТМ является типичной экологической проблемой для любого большого города и Москва в этом отношении - не исключение. Содержание в почве Cu, Zn, Pb, Cd и As были высокими, оно превышало их установленные пороговые нормы (ГН-2.1.7.2042-06, 2010) и фоновые (Шишов, Войтович, 2002) значения в 2-5 раза. Эти выводы сопоставимы с таковыми, полученными ранее для Москвы (Никифорова, Кошелева, 2007) и некоторых других городов России: Калининграда (Масленников, Скрипник, 2015) и Волгограда (Кастерина и др., 2015). Однако такие превышения содержания ТМ в почве можно считать даже незначительными по сравнению с некоторыми промышленными центрами России: Орск, превышение фона в 10 раз (Дубровская, 2013), Абакан (Юдина, 2016), Норильск (Водяницкий и др., 2011), окрестности Мончегорска (Slukovskaya et al., 2019) - даже в 100 раз. Загрязнение почв Cu и Zn часто имеет промышленное происхождение (Водяницкий и др., 2011), а существенный вклад в аккумуляцию Pb почвой вносит плотность

дорожной сети и интенсивность ее движения, что убедительно почвой показано для Москвы (Никифорова, Кошелева, 2007). Содержание ТМ в почвах Москвы сопоставимо также с таковым в других мегаполисах мира. Например, содержание Pb, Cu и Zn в почве Москве в среднем на 32, 38 и 48% соответственно выше, чем в Пекине (Wei, Yang, 2010), но на 88, 51 и 50%, соответственно ниже, чем в садах Нью-Йорка (Cheng et al., 2015). Однако сравнение загрязнения почвы ТМ в разных городах и странах всегда затруднено из-за их разных фоновых значений, а также национальных и региональных особенностей санитарных правил. Например, содержание Zn в почве в среднем составляет 125.06 ± 0.83 мг кг⁻¹, что в 2 раза больше ОДК для Москвы (ГН, 2010), но составляет половину ОДК - в Пекине (Wei, Yang, 2010), а в Нью-Йорке - менее одной десятой его установленного значения (NYSDEC 2006).

Городские почвы Москвы подверглись комплексному загрязнению ТМ, что аппроксимировалось несколькими общепризнанными комплексными индексами (Z_c , PERI и $PI_{Nemerow}$). Сопоставление значений каждого из этих индексов между различными функциональными зонами и частями города подтвердило их соответствие антропогенной нагрузке. Хотя пространственное распределение содержания отдельных металлов могло различаться, все рассчитанные индексы подтвердили наименьшие риски загрязнения в городских лесах и зеленых зонах города, но высокие - в промышленных и общественных. Эти результаты хорошо согласуются с другими исследованиями, в которых аналогичный подход был реализован для оценки различных функциональных зон в Москве (Кульбачевский, 2017), Красноярске (Коротченко, Мухина, 2016) и Перми (Васильев, Лобанова, 2015).

Картирование устойчивости городских почв к тяжелым металлам

На основании рассчитанного индекса Z_c оценен риск множественного загрязнения ТМ в Москве, варьирующий от допустимого до чрезвычайно опасного. Пространственное распределение Z_c может дать представление о потенциальном риске загрязнения почвы ТМ в разных районах Москвы, но, очевидно, что недооценивает устойчивость почвы к этому риску, которая может сильно различаться в зависимости от ее буферной способности. Хотя различные свойства почвы, например, рН и грансостав, «способны» противостоять (буферить) и иммобилизовать ТМ, являются наиболее признанными и учитываемыми в

исследованиях (Slukovskaya et al., 2019), практиках почвенного управления (Vasenev et al., 2017) и государственных регуляций (ГН, 2010). Считают, что влияние текстуры почвы довольно прямолинейно, поскольку ее тяжелый грансостав характеризуется более высокой емкостью к ТМ (Luo, 2011). Влияние рН почвы более сложное, поскольку подвижность металлов увеличивается как в кислой, так и в щелочной среде (Sauve et al., 1998). Далее, влияние органического углерода на подвижность ТМ в почве - еще сложнее. Хотя способность органического углерода почвы связывать металлы признана, она сильно и нелинейно зависит от рН, окислительно-восстановительного потенциала и многих других факторов. Кроме того, качество органического углерода в городских почвах сильно отличается от такового естественных (Lorenz, Lal, 2015; Vasenev, Kuzyakov, 2018). Верхний слой городской почвы состоит обычно из разных органических материалов, включая торф, ил и компост. Устойчивость этих материалов к минерализации довольно низкая, а их способность связывать металлы и затем иммобилизовать их в течение длительного времени мало понятна. Исходя из этих предположений, мы рассматривали рН и гранулометрический состав почвы как ключевые факторы, определяющие ее устойчивость к загрязнению ТМ, при этом вклад органического углерода учитывали косвенно (наличие торфа).

В наших исследованиях выявлены различные пространственные закономерности множественного загрязнения почвы ТМ и ее устойчивости к ним. Полученная нами карта устойчивости почв (с учетом ее буферности) оказалась неоднородной и более пятнистой по сравнению с картой загрязнения на основе индекса Z_c поскольку высокий риск загрязнения почв в центральной части города частично «компенсировался» их высокой буферной способностью. В то же время почвы некоторых зеленых зон на окраинах города характеризовались низкой устойчивостью даже к умеренному загрязнению ТМ. Различие в устойчивости почв к загрязнению ТМ между различными функциональными зонами и эталонными участками городского леса также было менее выраженным по сравнению с таковыми на основе индекса загрязнения (Z_c). Почвы рекреационных зон оказались менее устойчивыми к низкому уровню загрязнения ТМ по сравнению с общественными и жилыми территориями, где преобладали нейтральные и слабощелочные почвы.

Итак, почва является важным ресурсом, ценность которого для окружающей среды и общества будет возрастать по мере роста урбанизации и сокращения площади пахотных

земель. В настоящее время городские почвы остаются определенным явлением, экономическая и экологическая (сервисы) ценность которых довольно высока (Morel et al., 2015; Vasenev, Kuzyakov, 2018).

В нашем исследовании мы рассмотрели загрязнение городских почв ТМ, что является важной проблемой для большинства городов и одной из главных их экологических дис-сервисов. Пространственный анализ риска множественного загрязнения выявил высокий уровень загрязнения в центральной части города по сравнению с пригородами, а в промышленных и общественных зонах - по сравнению с городскими лесопарками. Эти закономерности важны для оценки качества почвы и их экологического контроля, но вместе с тем недостаточны для характеристики и прогнозирования воздействия урбанизации на почвенные ресурсы города. Устойчивость городских почв к загрязнению ТМ является одной из наиболее важных и до сих пор недооцененных экосистемных сервисов или услуг, которые они могут обеспечивать. На самом деле, информация об этой экосистемной услуге городских почв гораздо важнее для оценки риска их загрязнения, чем количественные данные о содержании ТМ. Несмотря на высокий риск загрязнения почв ТМ в Москве, их устойчивость для большей территории мегаполиса оказалась даже высокой – из-за частичной компенсации загрязнения их буферной емкостью.

Реставрационные и благоустроительные проекты Правительства Москвы совпадают с постоянными строительными-реконструкционными работами, оказывая комплексное прямое и косвенное воздействие на почвы, в том числе и на их устойчивость к загрязнению ТМ. Оценка экосистемных услуг городских почв для понимания антропогенного воздействия на окружающую среду и городское планирование важна для достижения амбициозной цели сделать Москву «умным» и устойчивым городом.

3.2. Экосистемные сервисы почв

Почву, как природный ресурс, оценивают в разных аспектах (Оценка экологического состояния..., 2000; Макаров, 2003), включая агроэкологический, санитарно-гигиенический (СанПиН 2.1.7.1287-03) и эколого-экономический (Карманов и др., 2002).

Экосистемные сервисы рассматривают как блага или выгоды для человека, предоставляемые экосистемой в процессе своего функционирования (Costanza et al., 1997). Сервисы выражают, как правило, в виде экономических предпочтений, что понятно для широкого круга специалистов (инженеров-экологов, землеустроителей, ландшафтных архитекторов, политиков) (Foster, 1988). Выделяют четыре основные группы экосистемных сервисов: обеспечивающие, поддерживающие, регулирующие и культурные.

Почва или почвенный покров, как один из центральных элементов наземной экосистемы, поддерживает ее стабильное функционирование. В научной литературе понятия или концепции “экологических функций” и “экосистемных сервисов” рассматривали и изучали независимо друг от друга (Васенев и др., 2018), однако в настоящее время воспринимаются совокупно и, особенно, при переходе от теории к практике принятия практических решений (Dominati et al., 2010).

Негативные экологические эффекты чаще всего рассматривают как экосистемные диссервисы. Одно из первых определений диссервисов – это «функции экосистемы, которые воспринимаются как негативные для благополучия человека» (Lyytimäki, Sipilä, 2009). Для городских экосистем диссервисы связывают с негативными последствиями для здоровья, например, наличие тяжелых металлов в почве, аллергенной пыли и животных как переносчиков болезней (Lyytimäki et al., 2008); а также с экономическими последствиями: ущерб инфраструктуре, затраты на техническое обслуживание городских зеленых сооружений (Dobbs et al., 2011; Escobedo et al., 2011).

3.2.1. Экосистемные сервисы городских почв

Городские почвы в настоящее время рассматривают с точки зрения их материальной ценности (собственность, строительство), но почти не принимают во внимание обеспечение ими экологических функций и экосистемных услуг (Morel et al., 2015; Ананьева и др., 2021). Однако такая способность городских почв должна играть ключевую роль в

функционировании устойчивого города (Vasenev et al., 2015; Васенев и др., 2018).

Есть основание полагать, что происходящие процессы в почве можно рассматривать как функции почвенных микроорганизмов (Ананьева и др., 2021). Так, например, процессы трансформации органического вещества, азотфиксации, нитрификации и денитрификации обеспечивают круговорот биофильных элементов в экосистеме и посредством регуляции доступности углерода, азота и фосфора растениям влияют на состояние зеленой инфраструктуры города, состояние которой, в свою очередь, связано с эстетическим восприятием. Следовательно, почвенные микроорганизмы (микробиом почвы) обеспечивает во многом поддерживающие, производственные и даже культурные экосистемные сервисы. Предложена схема связи функций почвенного микробиома и экосистемных сервисов в городских почвах (Ананьева и др., 2021) (рис. 35).

Считают, что ненарушенное (оптимальное) функционирование микробиома почвы во многом определяет объем ее экосистемных сервисов (Saccá et al., 2017), однако отсутствует четкое понимание того, какие микробные показатели могут быть надежными и информативными для такой оценки. Этот аспект особенно актуален для городских почв, которые функционируют в условиях разнообразного антропогенного воздействия.

Так, для городских почв загрязнение, например, тяжелыми металлами, является одним из основных экологически вредных сервисов (dis-service), снижающих их социально-экономическую и экологическую ценность (Morel et al., 2015; Von Döhren, Haase, 2015). Кроме того, для городских почв характерно загрязнение азотистыми соединениями (Groffman et al., 2006; Chen et al., 2010; Liu et al., 2011), которые могут во многом изменить динамику почвенного углерода (Schlesinger et al., 2011).

Показано, что наиболее надежными, чувствительными и информативными показателями для оценки экосистемных сервисов в городе являются микробная активность почвы и микробные экофизиологические индексы (доля CNP микробной биомассы в общем пуле этих элементов, микробный метаболический коэффициент) (Ананьева и др., 2021). Эти показатели отражают широкий спектр экосистемных сервисов, характеризуются определенной надежностью (признание научным сообществом), методы их определения стандартизированы и не требуют существенных экономических затрат для реализации. Считают также, что таксономическое разнообразие микробиома городских почв важно для

познания их функционирования, однако его интерпретация в терминах экосистемных сервисов пока затруднительна.

Поэтому, микробная активность почвы зеленой инфраструктуры города в терминах минерализации почвенного органического вещества (базальное дыхание почвы) и цикла биофильных элементов (их содержание в микробной биомассе и доля в их общем почвенном пуле) будет, на наш взгляд, отражать в определенной степени ее экосистемные функции (сервисы).



Рис. 35. Схема связи функций микробиома почвы и экосистемных сервисов (выделено цветом: голубой - поддерживающие, зеленый - обеспечивающие, оранжевый - регулирующие, бледно-фиолетовый - культурные. ОВ – органическое вещество почвы (согласно Ананьева и др., 2021)

3.2.2. Экосистемные сервисы почв лесопарков Москвы

Москва - один из зеленых мегаполисов мира, в котором объекты городской зеленой инфраструктуры занимают почти 49% ее площади и обеспечивают экологические, рекреационные, санитарные и эстетические функции (Vakula et al., 2020). Почва является ключевым фактором функционирования всей городской экосистемы (Levin et al., 2017), в том числе и лесопарков. Почвенные микроорганизмы участвуют в разложении поступающего в

почву органического материала и высвобождении минеральных элементов питания для растений (Wardle et al., 2004) и, тем самым, обеспечивают ее сбалансированное функционирование.

В нашем исследовании почвы шести лесопарков Москвы и их фоновых (пригородных) аналогах были оценены с позиций экосистемных сервисов, связанных с круговоротом биофильных элементов, а также экосистемных дис-сервисов, отражающих загрязнение нитратным азотом и тяжелыми металлами.

В табл. 34 и 35 приведены химические и микробные показатели почвы в изученных лесопарках столицы, которые были использованы для расчета их изменения по сравнению с фоновыми аналогами (пригородные леса примерно в 40 км от города в разном направлении, всего 4). Оказалось, что в большинстве изученных лесопарков выявлено снижение микробных показателей (среднее значение) по сравнению с фоном: БД на 7-53% и $C_{\text{мик}}:C$ – на 19-42% (все лесопарки), $N_{\text{мик}}:N$ – 17-72% (в 5-ти парках) и $P_{\text{мик}}:P$ – 36-46% (в 3-х) (табл. 36).

В почве московских лесопарков по сравнению с фоновыми аналогами отмечено загрязнение тяжелыми металлами (превышение содержания Ni на 15-71%, Cu – 17-111%, Zn – 3-100%, Pb – 14-128%) и нитратным азотом (на 92-194%), причем наибольшее содержание этих загрязнителей отмечено в Лианозовском лесопарке. Следует отметить, что площадь Лианозовского лесопарка (расположен на северо-востоке Москвы) составляет всего 16 га, что почти на порядок меньше таковой других изученных городских лесопарков (см. табл. 21).

Табл. 34. Химические показатели почвы лесопарков Москвы и фоновых лесов (среднее для 5-ти площадок в каждой локализации)

Локализация	C	N	N-NO ₃	N-NH ₄	P	Ni	Cu	Zn	Pb
	г кг ⁻¹		мг кг ⁻¹						
Лесопарки									
Алешкинский лесопарк	41	3.1	36.5	42.0	724	23.2	21.8	71.2	20.2
Битцевский парк	29	2.1	6.4	19.1	516	23.0	19.6	67.8	20.8
Лесная опытная дача	32	2.2	27.9	30.9	705	17.8	26.8	59.6	28.6
Лианозовский парк	49	3.3	34.3	15.6	763	34.2	35.4	116.2	40.3
Заказник «Тропаревский»	41	3.2	28.6	25.4	691	27.6	22.2	82.0	21.4
Юго-западный лесопарк	35	2.2	23.8	12.1	780	26.4	22.2	76.4	22.2
Фоновые леса									
Клязьминский лесной массив	35	2.7	13.0	29.2	645	19.6	18.8	58.8	19.2
Лесной массив близ пос. Лыткино	36	2.6	8.9	23.5	727	19.4	15.8	55.2	16.2
Пос. Радиоцентр	39	2.6	14.3	29.1	547	21.8	18.0	60.6	19.2
Шишкин лес	35	2.2	13.3	23.3	607	19.0	14.4	57.8	16.0
<i>Среднее (фон)</i>	<i>36</i>	<i>2.5</i>	<i>12.4</i>	<i>26.3</i>	<i>632</i>	<i>20.0</i>	<i>16.8</i>	<i>58.1</i>	<i>17.7</i>

Табл. 35. Микробные показатели почвы (среднее для 5-ти площадок в каждой локализации) лесопарков Москвы и фоновых лесов (C_{мик}, N_{мик}, P_{мик}, содержание в микробной биомассе, определено методом фумигации-экстракции; C, N, P, содержание общего углерода, азота и фосфора почвы; БД, базальное дыхание)

Локализация	C _{мик}	N _{мик}	P _{мик}	C _{мик} :C	N _{мик} :N	P _{мик} :P	БД
	мкг г ⁻¹			%			мкг С-СО ₂ г ⁻¹ ч ⁻¹
Лесопарки							
Алешкинский лесопарк	586	45	101	1.5	1.5	16.5	1.3
Битцевский парк	487	52	24	1.7	2.6	5.2	0.8
Лесная опытная дача	695	138	32	2.1	6.4	4.6	0.7
Лианозовский парк	904	147	62	1.8	4.3	8.8	1.4
Ландшафтный заказник «Тропаревский»	847	138	36	2.1	4.5	5.4	1.3
Юго-западный лесопарк	642	71	80	1.9	3.3	11.2	1.1
Фоновые леса							
Клязьминский лесной массив	812	122	55	2.3	4.8	8.9	1.4
Лесной массив близ пос. Лыткино	897	132	29	2.5	5.1	4.2	1.7
Пос. Радиоцентр	1238	195	54	3.2	7.7	10.8	1.7
Шишкин лес	772	89	72	2.2	4.0	9.9	1.1
<i>Среднее (фон)</i>	<i>930</i>	<i>135</i>	<i>53</i>	<i>2.6</i>	<i>5.4</i>	<i>8.5</i>	<i>1.5</i>

Табл. 36. Изменение (%) почвенных показателей экосистемного сервиса (БД, базальное дыхание; доля микробного С, N, P в общем содержании этих элементов в почве) и дис-сервиса (N-NO₃⁻, нитратный азот; тяжелые металлы: Ni, Cu, Zn, Pb) в лесопарках Москвы по сравнению с таковыми для фона (пригородные леса, среднее значение, n=4) для расчета экологического индекса

Показатель		Лесопарк*					
		АЛ	БЦ	ЛОД	ЛН	ТР	Ю-3
<i>Сервисы</i> (круговорот биофильных элементов)	БД	13	47	53	7	13	27
	C _{мик} :C	42	35	19	31	19	27
	N _{мик} :N	72	52	18	20	17	39
	P _{мик} :P	94	39	46	4	36	32
<i>Диссервисы</i> (загрязнение)	N-NO ₃ ⁻	194	46	125	177	130	92
	Ni	16	15	11	71	38	32
	Cu	30	17	60	111	32	32
	Zn	23	17	3	100	41	31
	Pb	14	18	62	128	21	25
<i>Сумма</i>		<i>498</i>	<i>286</i>	<i>397</i>	<i>649</i>	<i>347</i>	<i>337</i>

* АЛ, Алешкинский лес; БЦ, Битцевский; ЛОД, лесная опытная дача; ЛН, Лианозовский; ТР, Тропаревский; ЮЗ, Юго-Западный;

Далее, на основании изменения микробных и химических показателей почвы лесопарков по сравнению с фоновыми аналогами (всего 9), иллюстрирующих их экосистемные сервис и диссервис, мы рассчитали почвенный экологический индекс (ЭИ) согласно следующему уравнению:

$$\text{ЭИ} = 1 - (\sum_{i=9} \text{DVi} / 900), \text{ где}$$

DVi – отклонение i-го показателя для почвы лесопарка от фона (%), 900 – сумма отклонений для 9-ти показателей (%).

Оказалось, что экологическое состояние (показатель ЭИ) почвы лесопарков мегаполиса хуже такового фоновых лесов на 32-72% (рис. 36). Следует отметить, что наименьший ЭИ (наибольшее отличие от фона) характерен для почвы Лесной опытной дачи, Алешкинского леса (север Москвы, площадь 240 и 257 га) и Лианозовского лесопарка (северо-восток Москвы, 16 га).

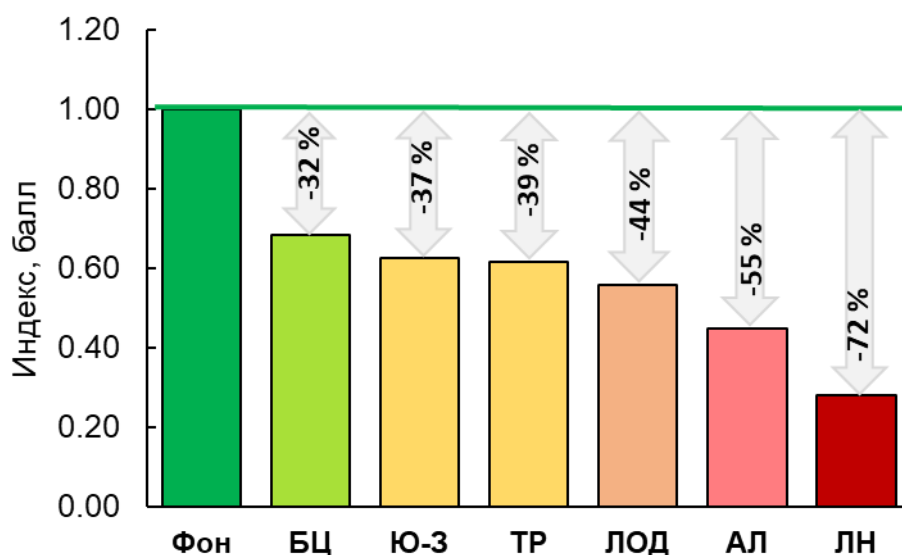


Рис. 36. Экологический индекс почвы (балл) фоновых лесов и городских лесопарков: БЦ, Битцевский; Ю-3, Юго-Западный; АЛ, Алешкинский; ЛОД, Лесная опытная дача; ТР, Тропаревский; ЛН, Лианозовский

3.3. Почвоподобные материалы в условиях города и их роль в обеспечении экосистемных сервисов

Городские экосистемы в значительной степени искусственны по происхождению и антропогенны в отношении своих функций и услуг, а потому очень изменчивы и динамичны (Grimm et al., 2008; Pickett et al., 2011; Gomez-Baggethun, Barton, 2013). По степени антропогенного воздействия городские почвы идентифицируют как техногенные, техногенно измененные или техногенные (Lehmann, Stahr, 2007). Из множества городских почв почвенные конструкции (*Technosols*), вероятно, являются наиболее привлекательными и сложными для экологической оценки и моделирования. Ежегодно тысячи тонн органических и минеральных материалов ввозятся в крупный город и используются для строительства *Technosols* (Брянская и др., 2020; Deeb et al., 2020; Fabbri et al., 2021). Технологии и материалы, используемые для строительства *Technosols*, выбирают с учетом цели их управления, например, для мелиорации, благоустройства, создания и обслуживания городской зеленой инфраструктуры (Смагин, Садовникова, 2015; Brose et al., 2016; Vasenev et al., 2017; Slukovskaya et al., 2019). Обзор соответствующей литературы указывает на большое разнообразие материалов, используемых при проектировании городских почв, включая технические (например, щебень, шлам, отходы и побочные продукты производства) и природные (например, торф, перемещенный верхний слой почвы, твердые биологические вещества и драгированные (донные) отложения) материалы (Sere et al., 2008; Burghardt et al., 2015; Kumar, Hundal, 2016; Brose et al., 2016; Vidal-Beaudet et al., 2017). На рынке доступны

различные коммерчески производимые материалы для ландшафтного дизайна и озеленения. Множество материалов для конструирования *Technosols* способствует сочетанию их разнообразных химических, физических и биологических свойств.

Качество материалов обычно законодательно регулируется государственными или муниципальными стандартами, которые различаются в зависимости от страны и города. Например, смесь сельскохозяйственного плодородного слоя почвы, ила, глины и песка применяется для озеленения общественных территорий в Парме, Италия (Municipal Regulation..., 2016). Смесь компоста, торфа и песка рекомендуется для посадки деревьев по обочинам дорог в Риме (Road Regulation..., 2015). Во Франции верхний слой почвы, снятый с сельскохозяйственных и лесных угодий, остается основным материалом для озеленения городов (Vidal-Beaudet et al., 2017), повторное использование промышленных побочных продуктов, отходов и разных отложений предлагается в качестве экологически чистой (дружественной) альтернативы (Sere et al., 2008; Fournel et al., 2018). В Соединенных Штатах, в частности в Чикаго, твердые биологические вещества и донные отложения используются для работ по реновации и озеленению (Brose et al., 2016; Kumar, Hundal, 2016). В Москве, например, насчитывается не менее 50 компаний, поставляющих около сотни различных материалов для озеленения, в основном состоящих из торфа, песка, компоста и снятого плодородного слоя почвы в разных пропорциях (Брянская и др., 2020; Смагин, Садовникова, 2015).

Хотя стандарты качества материалов для строительства *Technosols* различаются в разных городах, большинство из них ориентированы на соблюдение их химических свойств (например, pH или содержание потенциально токсичных элементов, ПТЭ), а их способность предоставлять экосистемные услуги - остается незамеченной (Morel et al., 2015; Vasenev et al., 2018). Почвенные микроорганизмы отвечают за такие важные функции экосистемы, как круговорот питательных веществ (Sacca et al., 2017), биodeградация загрязняющих веществ (Frey et al., 2008; Diakhate et al., 2016; Kumaresan et al., 2017) и регулирование климата (Joergensen, Emmerling, 2006). Предоставление этих услуг можно прогнозировать на основе микробных функциональных показателей, например, удельное микробное дыхание, физиологический профиль микробного сообщества, обилие метаболических генов или ферментативная активность (Ritz et al., 2009; Marinari et al., 2013; Moscatelli et al., 2018; Escalas et al., 2019). Микробное разнообразие способствует устойчивости экосистемы к внешнему стрессу; однако присутствие патогенных видов вызывает существенный риск для здоровья и должно рассматриваться как вредная экосистемная услуга (Marfenina et al., 2011; Kornejkova et al., 2021).

Целью исследования был анализ почвоподобных материалов, используемых для строительства *Техносолей* в Московском мегаполисе, и оценка их качества по химическим и микробным свойствам. Результаты исследования позволят переосмыслить существующие стандарты и нормы качества почвы с точки зрения экосистемных услуг для поддержки устойчивого развития городов.

3.3.1. Материалы для конструирования техносолей (Technosols) в Москве, их интегральная оценка и интерпретация свойств в контексте экосистемных сервисов

Московский мегаполис занимает площадь более 2500 км² с населением более 12 миллионов человек и является крупнейшим городом Европы. Москва расположена в центральной части Восточно-Европейской равнины (56° с.ш.; 37° в.д.) и имеет умеренно-континентальный климат. Таежные и смешанные леса на дерново-подзолистых почвах (ретисоль, Retisols) преобладают в природных зонах, в городе Москва они в значительной степени замещены декоративными растениями и зелеными газонами на техногенных почвах со значительной долей конструированных техносолей (Строганова и др., 1997; Прокофьева и др., 2011). Более 1 млн. м³ почвоподобных материалов (органических и минеральных компонентов и смесей промышленного производства) ежегодно завозится в город для нужд гражданского строительства и развития зеленых инфраструктур (Прохоров, Карев, 2012; Смагин, Садовникова, 2015; Брянская и др., 2020). Большая часть имеющихся на рынке смесей промышленного производства состоит из однотипных компонентов: низинный торф; верхний слой почвы лугов или пашен; верхние и нижние слои городской почвы, выкопанные перед строительством; верхний слой почвы речных долин; компост; песок; донные отложения и ил со станций водоподготовки. Для данного исследования были приобретены и собраны наиболее репрезентативные группы материалов: низинные торфы, донные отложения, городские культурные слои почвы и промышленно изготовленные смеси (табл. 37).

В группу низинных торфов вошли четыре образца от основных компаний-поставщиков. В группе донных отложений входили ил станции водоочистки (твердые и нерастворимые частицы, механически отфильтрованные перед подачей воды) и донные отложения (извлеченные со дна озера). Культурные слои включали в себя подпочвенные городские горизонты, обогащенные продуктами многолетней жилой деятельности, извлекаемые при строительстве зданий, сооружений, а также обнажаемые при археологических раскопах (Alexandrovskiy et al., 2012; Vasenev et al., 2017 c). Промышленно выпускаемые смеси состояли из нескольких компонентов, включая низинный торф. По доле торфа в составе смесей они подразделялись на: низкое ($\leq 30\%$ торфа в общем объеме) и

высокое ($\geq 75\%$ торфа в общем объеме) его содержание (табл. 38). Все материалы доступны на рынке и получены от официальных поставщиков – от двух до четырех в каждой группе и три вида смесей (мешки по 50 л). Верхний слой дерново-подзолистой почвы (0-10 см, Retisols), отобранный в четырех лесопарках Москвы, рассматривали как естественный почвенный эталон (фон, контроль).

Табл. 37. Происхождение, применение и реализация исследуемых материалов для конструирования *Technosols*' (PTs, торф (n=4); SDs, донные отложения (n=2); CLs, культурные слои почвы (n=4); MIX_{ЛРТ}, смесь с низким содержанием торфа (n=3); MIX_{НРТ}, смесь с высоким содержанием торфа (n=3))

Материал	Происхождение	Применение	Реализация
PTs	Болотные земли	Торфодобывающие компании	высокая
SDs	Водоемы	Водные компании	низкая
CLs	Нижние слои почвы	Археологические раскопы	низкая
MIX _{ЛРТ}	Создано человеком	Производство почвенных смесей для садоводства и создания ландшафтов	высокая
MIX _{НРТ}			высокая

Табл. 38. Состав исследуемых коммерческих смесей

Смесь	Номер	Состав	Доля объема, %
Низкое содержание торфа	I	торф / верхний слой городской почвы / песок / верхний слой пойменной почвы	30 / 30 / 30 / 10
	II	верхний слой городской почвы / торф / компост / песок	25 / 25 / 25 / 25
	III	верхний слой городской почвы / торф / песок	50 / 30 / 20
Высокое содержание торфа	IV	торф / песок	75 / 25
	V	торф / компост / песок	80 / 10 / 10
	VI	торф / песок	95 / 5

Интегральная оценка качества материала

Для оценки качества материалов и прогнозирования экосистемных услуг, которые они могут предоставить, были взяты навески (масса 300 г) каждого материала и контроля (естественная почва). Навески просеивали через сито с ячейками 2 мм и делили на две части. Первую - высушили на воздухе и использовали для химических анализов. Вторую - увлажняли до 60% полной влагоемкости и помещали на предынкубацию (150 г, 22°C, 7 сут.) в термостат (полиэтиленовый пакет с воздухообменом). Стадия предварительной инкубации материалов устраняла влияние температуры и разной влажности материалов, а также исключала избыточное образование CO₂ в результате увлажнения (Anderson, Domsch, 1978;

Ananyeva et al., 2008; Creamer et al., 2014). После предварительной инкубации материалов анализировали их микробные свойства.

Химические анализы

Общее содержание углерода (C) и азота (N) определяли спектрометрически (CHNS-932, LECO Corp., USA) после сжигания кислородом (1100°C). Значение pH торфов, культурных слоев, смеси с высоким содержанием торфа (материал : вода = 1:10), фоновая почва, sediments, смеси с низким содержанием торфа (материал : вода = 1:2.5) измеряли pH-метром (Basic Meter PB-11, Germany) (Carter, Gregorich, 2007). Общее содержание никеля (Ni), цинка (Zn), свинца (Pb), кадмия (Cd) измеряли X-ray fluorescence spectroscopy (Spectroscan Max-GVM, Russia).

Микробиологические анализы

В образцах оценивали микробное дыхание (МД) по скорости образования CO₂ за 24 ч инкубации при 22°C (ISO 16072, 2002; Ananyeva et al., 2008). Измерение CO₂ проводили на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности (KrystaLLyuks 4000 M, Йошкар-Ола, Россия). Содержание углерода микробной биомассы (МБС) измеряли методом субстрат-индуцированного дыхания (СИД), который основан на регистрации наибольшей начальной микробной продукции CO₂ после внесения глюкозы (Anderson, Domsch, 1978; Ananyeva et al., 2008). Навески (1.0 г каждая) помещали во флакон (15 мл объем) и добавляли по каплям раствор глюкозы (10 мг глюкоза г⁻¹, объем 0.1 мл). Флакон плотно закрывали и инкубировали при 22°C в течение 3.5 ч. Значение СИД пересчитывали на единицы МБС (мкг С г⁻¹) по уравнению: СИД (мкл CO₂ г⁻¹ ч⁻¹) × 40.04 + 0.37 (Anderson, Domsch, 1978). Рассчитывали отношения МБС:С и МД:МБС для оценки доступности углерода микроорганизмам и удельного микробного дыхания (*q*CO₂) соответственно (Dilly, 2005; Joergensen, Emmerling, 2006).

Физиологический профиль микробного сообщества (community level physiological profile, CLPP) измеряли техникой MicroRespTM (Campbell et al., 2003; Marinari et al., 2013; Moscatelli et al., 2018). Коротко, образцы помещали в планшет, содержащий 96 ячеек (945 мкл каждая ячейка), в которые вносили растворы четырех групп С-содержащих субстратов: аминокислоты (глицин, L-аргинин, L-лейцин, α-аминомасляная, L-аспарагиновая), углеводы (D-галактоза, D-фруктоза, D-глюкоза), карбоновые кислоты (L-аскорбиновая, лимонная, щавелевая) и фенольные кислоты (ванилиновая, сиреневая). Отклик микробного сообщества детектировали образованием CO₂ с помощью с индикаторного геля через 6 ч инкубации при 25°C (колориметрический метод). Адсорбцию CO₂ индикаторным гелем анализировали

микропланшетным спектрофотометром (microplate spectrophotometer FilterMax F5, USA) при длине волны 595 nm до и после инкубации и выражали как $\text{мкг С г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ (Moscatelli et al., 2018). Микробное функциональное разнообразие оценивали и индексом Шеннона: $H' = -\sum p_i \times \ln p_i$ (Shannon, Weaver, 1964), где p_i , отношение отклика CO_2 на внесение одного С-субстрата к сумме такового всех изученных субстратов.

Микроскопические грибы выращивали на твердых питательных средах Гетчинсона и Чапека, что позволяло оценить широкий спектр грибов, утилизирующих целлюлозу и углеводы соответственно в разных изучаемых материалах (Davet, Rouxel, 2000). Состав среды Гетчинсона: 2.5 г NaNO_3 , 1.0 г K_2HPO_4 , 0.3 г MgSO_4 , 0.1 г CaCl_2 , 0.1 г NaCl , 0.01 г FeCl_3 , 7.5 г агар л⁻¹ воды. Состав среды Чапека: 30 г сахара, 2.0 г NaNO_3 , 1.0 г K_2HPO_4 , 0.5 г MgSO_4 , 0.5 г KCl , 0.01 г FeSO_4 , 15 г агар л⁻¹ воды. Для ингибирования роста бактерий в среды добавляли стрептомицина сульфат (100 мг л^{-1}). Коротко, навеску материала каждой изучаемой группы или почвы (10 г) вносили в стерильную воду (90 мл) и встряхивали 10 мин (Acea, Carballas, 1996). Готовили серию разведений полученной суспензии (от 10^2 до 10^9) путем переноса 1 мл супернатанта в пробирку с 9 мл стерильной воды. Аликвоту (0.1 мл) трех выбранных разведений вносили пипеткой на поверхность каждой приготовленной твердой среды в трех чашках Петри. Поверхность среды Гетчинсона покрывали бумажным фильтром и инкубировали 10 суток при 25°C (Marfenina, Danilogorskaya, 2017). Род и вид грибов идентифицировали согласно их морфологическим характеристикам по определителю (Seifert, 2008). Встречаемость грибов рассчитывали как отношение числа идентифицированных видов на чашке Петри к их общему числу каждого изученного материала. Встречаемость дифференцировали как: частая (>83%), средняя (33-83%) и редкая (<33%). Потенциально патогенные грибы идентифицировали согласно атласу клинических грибов (de Hoog et al., 2019).

Интерпретация свойств почвоподобных материалов в контексте экосистемных сервисов

Оценка экосистемных сервисов основывалась на изученных микробных свойствах почвоподобных материалов, которые часто используют как индикаторы качества почвы (Ritz et al., 2009; Thiele-Bruhn et al., 2020). Скорость разложения органического вещества, позиционированная как показатель МД, использовали для оценки сервиса цикла питательных элементов. Более высокое значение МД материала может указывать на лучшее выполнение этого сервиса, однако может также указывать на ускорение образования им CO_2 . Считают, что показатель $q\text{CO}_2$ может указывать на баланс между образованием CO_2 почвой (другим материалом) и вовлекаемым в микробные клетки углеродом. Отношение МБС к С определяет доступность С для микробов и вместе с показателем $q\text{CO}_2$ могут использоваться в качестве индикаторов секвестрации С и климаторегулирующего сервиса. Микробный

отклик на определенные органические кислоты (например, фенольные) рассматривали как способность микроорганизмов к разложению органических загрязнителей, в состав которых входит бензольное кольцо. Индекс функционального разнообразия Шеннона рассматривался для оценки сервисной поддержки функционального биоразнообразия. Все выбранные нами показатели были стандартизированы для оценки естественных эталонных почв, потенциал которых для обеспечения экосистемных услуг был признан наиболее высоким. Вредные (наносящие ущерб) услуги изученных материалов оценивали содержанием условно-патогенных микроорганизмов в сравнении с таковым в естественной почве. Экосистемные услуги (сервисы) оценивали по шкале от 0 до 1 (где 1 - наилучшее значение). Вредные экосистемные услуги оценивали той же шкалой, где 1 означает их минимальное значение.

Статистический анализ

Все измерения проводили в трехкратной повторности и рассчитывали на сухую массу материалов или почвы. Сравнение химических и микробных свойств материалов выполнено однофакторным дисперсионным анализом и последующим множественным сравнением критерием Тьюки (Tukey's test). Сравнение между группами материалов и естественной почвой проводили на основе критерия Даннета (Dunnett's test). Взаимосвязь между химическими и микробными свойствами анализировали с помощью корреляции Спирмена (Spearman's correlation). Анализ избыточности (Redundancy analysis, RDA) использовали для оценки взаимосвязи между составом грибного сообщества и значением pH, содержанием питательных элементов (C, N) и тяжелых металлов или токсических элементов, ТЭ (Ni, Zn, Pb, Cd) в исследуемых материалах. Данные о встречаемости видов грибов были трансформированы согласно Hellinger transformation (Legendre, Gallagher, 2001). До проведения анализа RDA выполнена идентификация объясняющих переменных с наибольшим скорректированным множественным коэффициентом детерминации.

Уровень достоверности составлял 0.05. Статистический анализ данных и их визуализация выполнены в программе RStudio (TeamCore, 2018). Визуализация данных выполнена и в ggplot2 package (Wickham, 2016). Корреляционная матрица визуализирована с помощью 'Performance Analytics' package, анализ RDA - 'vegan' package.

3.3.2. Химические и микробные свойства почвоподобных материалов, их связь с экосистемными сервисами

Значение pH исследуемых материалов был близок к нейтральному с незначительной разницей между их группами и естественной почвой (табл. 39). Напротив, содержание C и N различалось более чем на порядок, а наибольшие значения регистрировали в культурных

слоях и низинных торфах (рис. 37). Торфяные почвы известны как природные хранилища углерода, при этом высокое содержание углерода и азота в культурных слоях имеет антропогенное происхождение. Накопление этих элементов в почве происходит в результате их длительного отложения при антропогенной деятельности, которая включает органические отходы, деревянные щепки и другие артефакты (Alexandrovskiy et al., 2012; Vasenev et al., 2013). Только смеси с малой долей торфа содержали такое же количество С и N, как и природная почва, а во всех других материалах их содержание превышало контрольные значения в 5-15 раз. Соотношение С:N для всех материалов колебалось от 10 до 20, что указывает на сбалансированность поступления этих элементов. Культурные слои по сравнению с другими материалами характеризовались более высоким содержанием Cd и Zn, а Pb и Ni - между группами материалов не отличалось существенно и было ниже предельно допустимого уровня, рекомендованного городскими нормативными актами Москвы.

Табл. 39. Значение pH and содержание загрязняющих элементов (ПТЭ, потенциально токсичные элементы, мг кг⁻¹) в почвоподобных материалах (PTs, valley peat, торф; SDs, sediments, отложения; CLs, cultural layers, культурные слои; MIX_{LPT}, mixture with low peat content, смесь с низким содержанием торфа; MIX_{HPT}, mixture with high peat content, смесь с высоким содержанием торфа)

СВ*	PTs (n=4)	SDs (n=2)	CLs (n=4)	MIX _{HPT} (n=3)	MIX _{LPT} (n=3)	ПТЭ
pH	6.4 ± 0.5 a	6.9 ± 0.5 a	7.2 ± 0.0 a	6.5 ± 0.6 a	6.7 ± 0.1 a	6.0-7.5
Ni	23 ± 6 a	23 ± 5 a	12 ± 1 b	29 ± 10 a	27 ± 2 a	0
Zn	215 ± 158 b	140 ± 12 b	563 ± 212 a	54 ± 14 c	53 ± 3 c	220
Pb	9 ± 3 a	12 ± 8 a	22 ± 3 a	15 ± 7 a	15 ± 2 a	130
Cd	0.5 ± 0.1 a	0.3 ± 0.0 b	0.6 ± 0.0 a	0.5 ± 0.1 a	0.2 ± 0.0 b	2.0

* СВ, свойства. Значения показаны как среднее ± стандартная ошибка, разные буквы индицируют значимое (p<0.05) различие между группами. Жирный курсив иллюстрирует превышение предельно допустимого уровня (threshold level, THL) для ПТЭ (ГН-514-11, 2019)

Микробные свойства

Чрезвычайно высокое значение МД в культурных слоях оказалось на два порядка выше такового для других материалов и почвы (рис. 38 А). Наибольшее удельное дыхание микроорганизмов отмечено для материалов богатых легкоминерализуемым органическим веществом (торф, культурные слои, торфяные смеси), в то время как донные осадки и смеси с низким содержанием торфа не отличались существенно от естественной почвы (рис. 38 В). Для естественной почвы характерно сбалансированность процессов (можно иллюстрировать значением qCO₂), которые отмечены также в донных отложениях и торфяных смесях, однако для других субстратов – такой сбалансированности не отмечено. Доступность С в природной

почве была значительно выше, чем в изученных почвоподобных материалах, причем его самые низкие значения получены для торфов и торфяных смесей (рис. 38 С). Высокое значение qCO_2 и низкая доступность С в торфах и торфяных смесях указывают на их низкую способность к депонированию этого элемента. Лишь малая часть С этих материалов может трансформироваться микроорганизмами (анаболизм) и накапливаться в их клетках, а большая - выделяется в виде CO_2 и поступает в атмосферу.

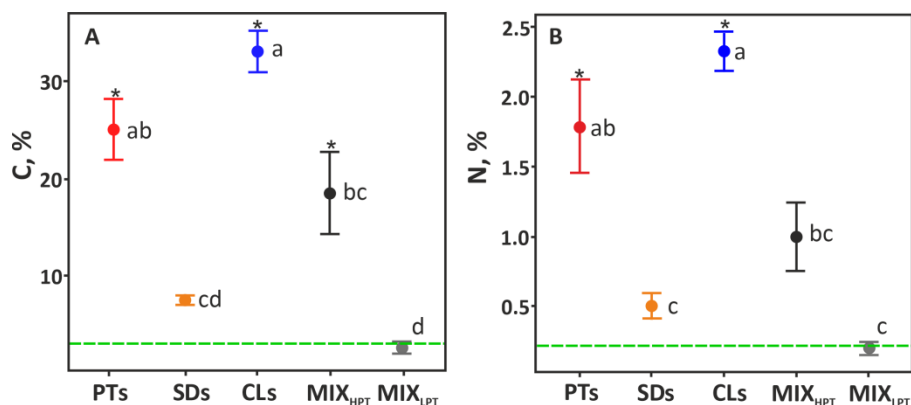


Рис. 37. Среднее (кружки) и стандартная ошибка (столбики) общего углерода (А) и азота (В) в торфах (PTs), донных отложениях (SDs), культурных слоях (CLs), смесях с высоким (MIX_{HPT}) и низким (MIX_{LPT}) содержанием торфа. Прерывистая зеленая линия – среднее значение для естественной почвы. Разные буквы указывают на значимо различающиеся группы (Tukey's test). *, среднее со значимым отличием от почвы (Dunnett's test).

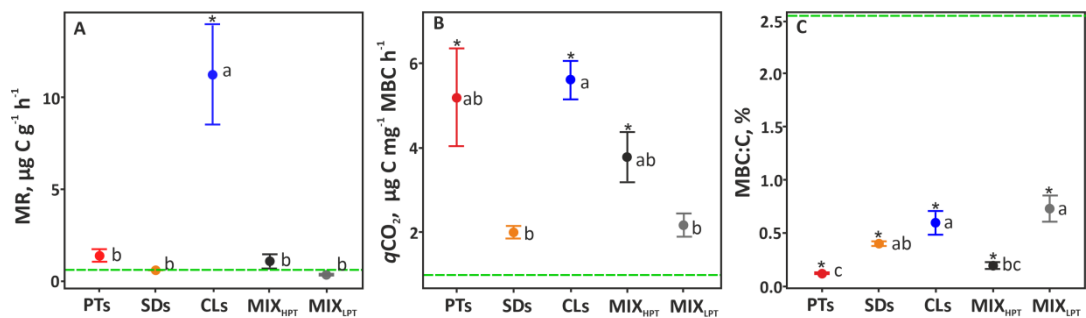


Рис. 38. Микробное дыхание (МД, А), микробный метаболический коэффициент (qCO_2 , В) и отношение углерода микробной биомассы к общему углероду (MBC:C) в почвоподобных материалах. Прерывистая зеленая линия – среднее значение для естественной почвы. Разные буквы указывают на значимо различающиеся группы (Tukey's test). *, среднее со значимым отличием от почвы (Dunnett's test).

Результаты CLPP показали, что микробная структура в торфах была в основном смещена в сторону микробных группировок, потребляющих аскорбиновую кислоту, а в культурных слоях и донных отложениях - наибольший отклик был на внесение лимонной и

аскорбиновой кислот (рис. 39 А). Отклик микробного сообщества на внесение аргинина был выявлен только в торфах и смесях с высоким содержанием торфа. Для всех материалов, кроме культурных слоев, способность микробного сообщества разлагать сложные органические соединения с бензольным кольцом (ванилиновая и сиреневая кислоты) была ниже по сравнению с естественной почвой. Наибольшее микробное разнообразие было зарегистрировано в почве, для которой и индекс Шеннона был выше по сравнению с другими почвоподобными материалами, и он возрастал в ряду: смеси с высоким содержанием торфа – донные отложения – торф – культурные слои – смеси с низким содержанием торфа (рис. 39 В).

Более детальный анализ разнообразия грибов в исследуемых материалах позволил идентифицировать 31 вид из 16 родов (табл. 40). В почве идентифицировано от 8 до 11 видов грибов, а в торфах и смесях их было в 1.6-4.0 раз больше, чем в донных отложениях и культурных слоях. Идентифицированные виды грибов в почве и почвоподобных материалах различались, что справедливо и для разных групп материалов. Наибольшая встречаемость условно-патогенных грибов родов *Aspergillus*, *Chaetomium* и *Geomyces*, а также патогенных для растений (*Verticillium genus*), была выявлена в культурных слоях. Эти виды грибов могут вызывать микозы, ослаблять иммунитет человека и быть опасными для растений (стеблей и листьев). Учитывая потенциальные риски для здоровья человека и растений, использование культурных слоев в целях озеленения городов вызывает сомнения. Некоторые роды условно-патогенных грибов были обнаружены в смесях с низким содержанием торфа и почве, однако частота их встречаемости была меньше по сравнению с культурными слоями.

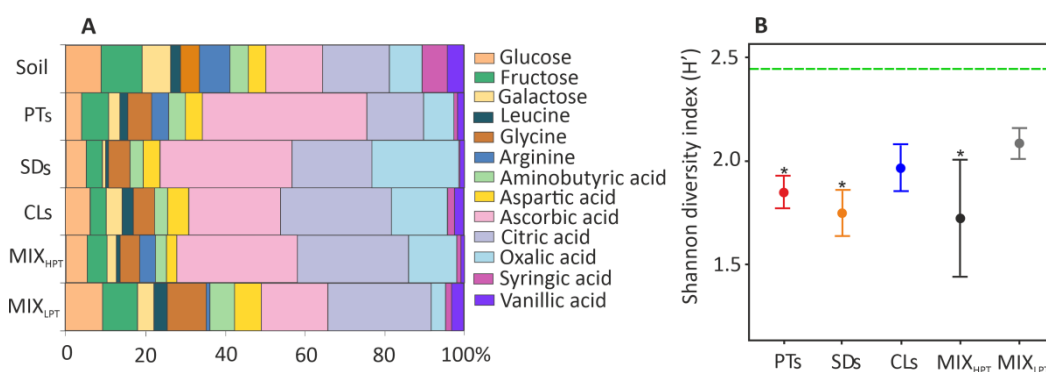


Рис. 39. Дыхательный отклик микроорганизмов на внесение разных органических субстратов в почвоподобные материалы и фоновую почву (А). Индекс микробного разнообразия Шеннона (В). Среднее (кружки) и стандартная ошибка (столбики), пунктирная зеленая линия – среднее для фоновой почвы. Среднее со звездочкой (*) указывает на значимое отличие от фона (Dunnett's test).

Табл. 40. Встречаемость грибов в почве (Soil) и почвоподобных материалах (PTs, CLs, SDs, MIX_{НРТ}, MIX_{ЛРТ}), потенциальный риск для здоровья от патогенных грибов. Условно-патогенные - жирный курсив (de Hoog et al., 2019)

Грибы	Сокращение	Риск для здоровья	Soil	PTs	CLs	SDs	MIX _{НРТ}	MIX _{ЛРТ}
<i>Acremonium strictum</i> Gams	Astr	легочный, плеврит, фунгемия	-	-	-	-	-	++
<i>Aspergillus niger</i> Tiegh.	Anig	отомикоз, аспергиллез	-	-	++	-	-	+
<i>Aspergillus</i> sp.	Asper		-	+	-	-	-	-
<i>Acremonium charticola</i> Lindau	Achar		-	-	-	-	-	++
<i>Chaetomium globosum</i> Kunze	Cglob	онихомикоз, поражения кожи	-	+	-	+	-	-
<i>Chaetomium indicum</i> Corda	Cind		-	+	-	-	-	-
<i>Chaetomium spiralliform</i> Bainier	Cspi		-	-	-	+	-	-
<i>Chaetomium spirale</i> Zopf	Cspir		-	-	-	+	-	-
<i>Chaetomium</i> sp.	Csp		++	+	+++	+	-	-
<i>Geomyces pannorum</i> Link	Gpan	онихомикоз	++	-	-	-	-	-
<i>Gliocladium catenulatum</i> Gilman & Abbott	Gcat		-	-	-	+	-	-
<i>Gliocladium roseum</i> Bainier	Gros		-	-	+++	-	-	-
<i>Monocillium</i> sp.	Mon		-	+	-	-	-	-
<i>Monocillium pygmaea</i> Chalab.	Mpyg		++	-	-	-	-	-
<i>Mortierella polycephala</i> Coem.	Mpol		+	-	-	-	-	-
<i>Mortierella</i> sp.	Mor		+	-	-	-	-	++
<i>Mucor</i> sp.	Muc		-	+	-	-	-	-
<i>Paecilomyces farinosus</i> Holm	Pfar		-	-	+++	-	-	-
<i>Penicillium islandicum</i> Sopp	Pisl		-	-	-	-	+	-
<i>Penicillium steckii</i> Zaleski	Pst		-	-	-	-	+	-
<i>Penicillium sclerotiorum</i> Beyma	Pscl		-	-	-	-	-	++
<i>Penicillium rubrum</i> Stoll	Prub		-	-	-	-	++	-
<i>Penicillium terlikowskii</i> Zaleski	Pter		-	-	-	-	++	-
<i>Penicillium</i> sp.	Pen		-	+	-	-	-	++
<i>Stachybotrys parvispora</i> Hughes	Spar		-	-	-	-	+	-
<i>Stachybotrys lobulatus</i> Berk.	Slob		-	+	-	+	-	-
<i>Trichoderma</i> sp.	Trich		++	-	-	-	-	-
<i>Verticillium</i> sp.	Vert	Болезни растений	-	-	+	-	-	-
<i>Moniliaceae</i> sp.1	Mon1		+++	+++	-	+	+	-
<i>Moniliaceae</i> sp.2	Mon2		+	++	-	+	+++	+++
<i>Micelia sterilia</i> dark-colored	Msdc		-	++	-	-	-	+

Встречаемость: +++, часто (>83%); ++, средняя (33-83%); +, редкая (<33%); -, нет

Взаимосвязь между микробными и химическими свойствами

Различие микробных свойств обусловлено содержанием С и N исследованных материалов и загрязнением Cd и Zn (рис. 41). Значимая положительная корреляция была выявлена между МД (MR), содержанием С, N, Zn и Cd, но значимого отрицательного влияния загрязняющих элементов на микробные свойства не выявлено.

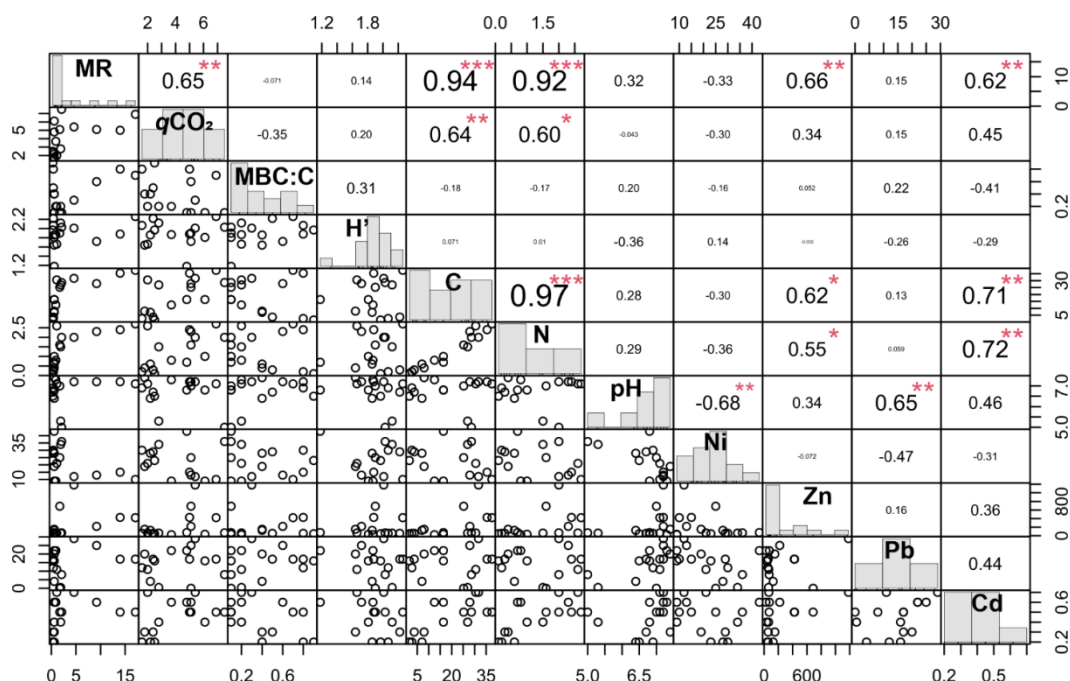


Рис. 40. Взаимосвязь между микробными (MR, qCO_2 , MBC:C, H') и химическими (C, N, pH, Ni, Zn, Pb, Cd) свойствами почвоподобных материалов (n=16). Значимость корреляции с $*\alpha \leq 0.05$, $**0.01$, $***0.001$.

Негативное воздействие загрязняющих элементов на микробное сообщество (отраженное в высоком МД) было сообщено для городских почв ранее (Vasenev et al., 2013; Ivashchenko et al., 2019) и указывало на стрессовые условия для микробиома, однако ожидался противоположный эффект от дополнительного поступления С и N. По-видимому, содержание С и N в некоторых материалах (например, в торфах и смесях с высоким содержанием торфа) было настолько велико, что это превышало способности микроорганизмов к их трансформации и, тем самым, приводило к увеличению qCO_2 . Так, наиболее оптимальная микробная функциональная емкость (низкое qCO_2) было выявлено для С в диапазоне от 1.6 до 8.0% и для N - от 0.1 до 0.6% (рис. 41 А, В).

Основываясь на RDA-ординации видов грибов в изученных материалах (рис. 42) показано, что наиболее подходящая модель включает содержание Pb и Ni в качестве факторов, которые объясняют 51.3% дисперсии состава грибов. Среди этих факторов содержание Pb в материалах было значительным (30.2% дисперсии) и рассматривалось как градиент для RDA1 (псевдо F=1.7, P=0.006; 999 пер-мутаций). Ординация данных выявила,

что грибы культурных слоев более эксклюзивны и менее разнообразны по сравнению с другими исследованными материалами. Встречаемость условно-патогенных грибов *Verticillium* и *Aspergillus niger* увеличивалась по градиенту загрязнения Pb и связана с культурными слоями.

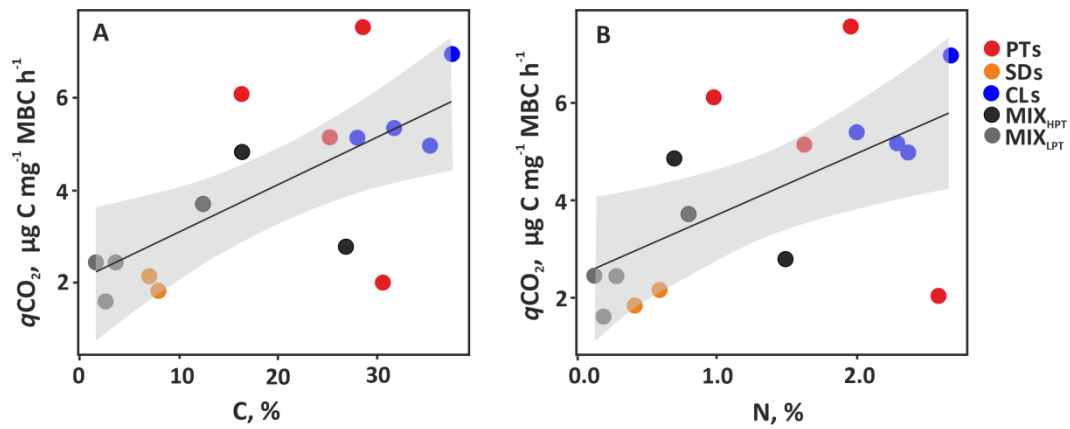


Рис. 41. График рассеивания (Scatter plot) для микробного (qCO_2) и химических свойств почвоподобных материалов. Серая область представляет стандартную ошибку регрессионной линии

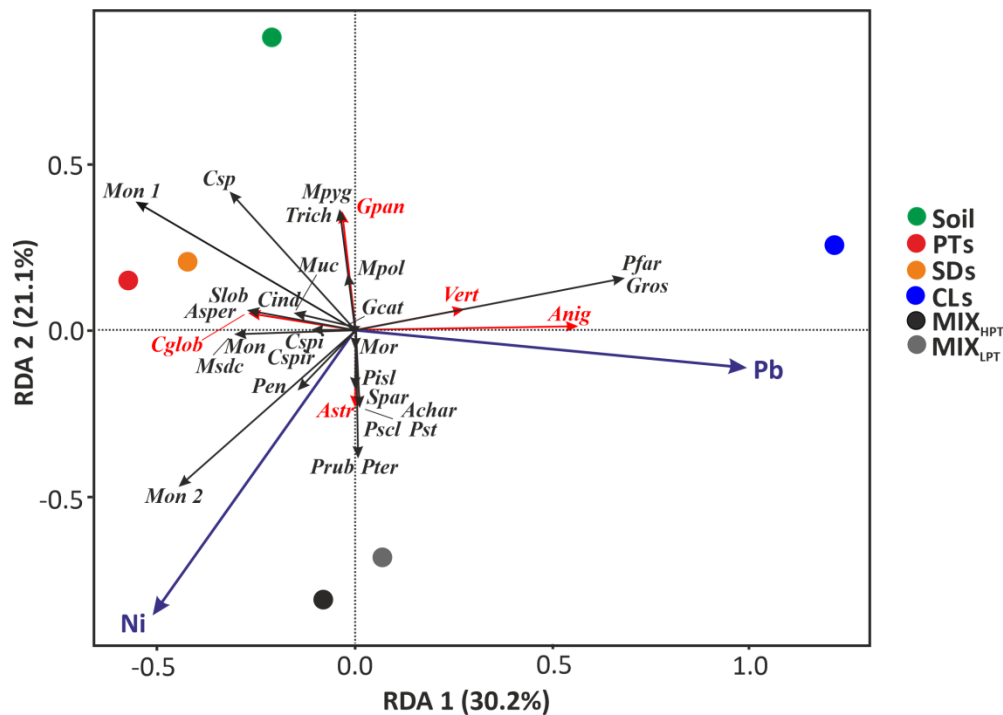


Рис. 42. Последовательность анализа избыточности (ordination biplot of redundancy analysis) для состава грибов, объясняемых содержанием Pb и Ni в почве и почвоподобных материалах. Не патогенные и патогенные грибы обозначены черными и красными стрелками соответственно (сокращение названия видов грибов в табл. 4)

От свойств к экосистемным сервисам

Химические и микробные свойства проанализированных почвоподобных материалов были объединены и интерпретированы для оценки экосистемных услуг или сервисов, которые они могут обеспечивать. Высокая способность обеспечивать функциональное биоразнообразие и циклы питательных веществ была показана для всех материалов. Однако для культурных слоев сервис биоразнообразия оказался вредоносным, поскольку связан с риском для здоровья из-за наличия патогенных грибов. В то же время лишь немногие материалы (донные осадки и смеси с низким содержанием торфа) потенциально могли обеспечить сервисы секвестрации углерода и регулирования климата. Для всех других материалов с очень высоким содержанием легкоминерализуемого органического вещества риск выброса CO₂ в атмосферу был намного выше, чем в естественной почве, рассматриваемой как эталон для оценки экосистемных услуг. В результате, способность культурных слоев, торфов и торфяных смесей с высоким содержанием торфа обеспечивать экосистемные сервисы была оценена на 20% ниже, чем таковое для донных отложений и смесей с низким содержанием торфа, и на 80 % ниже, чем для естественной почвы. Обратная тенденция показана для сервиса биодegradация поллютантов, которую торф и богатые торфом смеси выполняли на 20-30% лучше, чем донные отложения с низким содержанием С и N. Для культурных слоев способность к биодegradации поллютантов можно рассматривать как вредный сервис, поскольку они загрязнены тяжелыми металлами. Следовательно, культурные слои - весьма неоднозначный материал для конструирования техносолей. Совокупная оценка экосистемных сервисов и дис-сервисов (services' and disservices') приведена на рис. 43, который наглядно иллюстрирует многофункциональность изученных почвоподобных материалов. Таким образом, для конструирования Technosols следует предварительно оценить используемый материал с позиций предоставления им экосистемного сервиса или дис-сервиса (вредного сервиса).

Обсуждение результатов

Преимущества и недостатки почвоподобных материалов с точки зрения экосистемных сервисов

Комплексный анализ химических и микробных свойств материалов с точки зрения обеспечения экосистемных услуг или неуслуг позволил ранжировать их качество и применимость для конструкции техносолей. Одним из принципиальных и неожиданных результатов исследований является высокая способность обеспечения экосистемных сервисов для донных отложений. До сих пор донные отложения использовали как сельскохозяйственные добавки в почву (Darmody et al., 2004; Васбиева, Косолапова, 2015; Плеханова, 2017), но в озеленении и благоустройстве городов предпочтение традиционно

отдается богатым углеродом «темным» материалам, которые считаются более плодородными (Брянская и др., 2020). В действительности донные отложения в сочетании с твердыми биологическими веществами могут значительно улучшить плодородие почвы и поддержать рост растений, как это было показано в Чикаго (Brose et al., 2016). Техносоли, содержащие осадки станций водоочистки и разных компостов, характеризовались высоким содержанием питательных веществ и положительной динамикой образования устойчивых агрегатов (Щеголькова и др., 2013; Fourvel et al., 2018). Смешение донных отложений с суглинком, песком и торфом в объемных отношениях 25/30/40/5 или 15/40/40/5 на пилотном проекте в Москве позволило конструировать техносоли, которые соответствуют государственным экологическим и санитарным нормам (Хренов и др., 2011; Щеголькова и др., 2013; ГН-514-11, 2019). Эти примеры подтверждают наш вывод о том, что незагрязненные донные отложения могут стать хорошей альтернативой извлекаемым слоям естественных и пахотных почв для создания техносолей и, особенно в регионах, где донные отложения водоемов является серьезной проблемой, а дноуглубительные работы - необходимы.

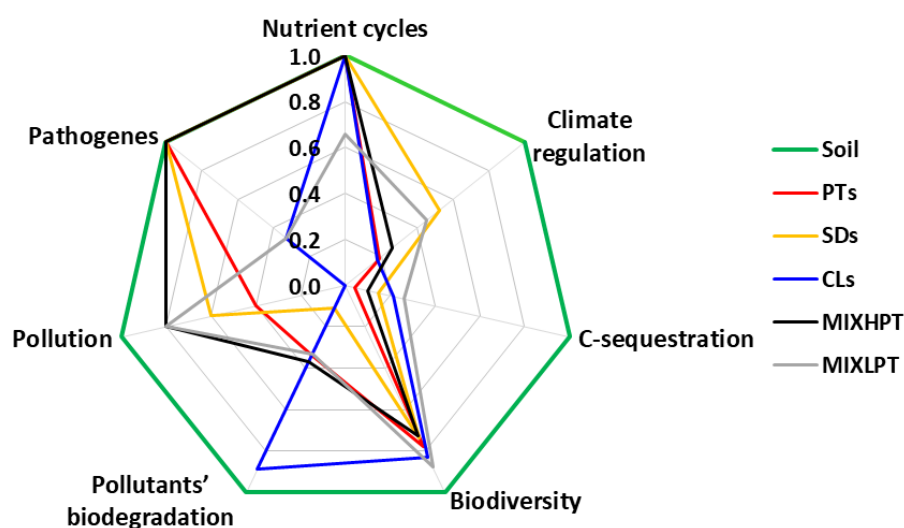


Рис. 43. Оценка обеспечения экосистемных сервисов (наибольший - 1) почвоподобных материалов: торф (PTs), донные отложения (SDs), культурные слои (CLs), смеси с высоким (MIX_{HPT}) и низким (MIX_{LPT}) содержанием торфа по отношению к фоновой почве. Nutrient cycles, циклы питательных элементов; Climate regulation, регулирование климата; C-sequestration, секвестрация углерода; Biodiversity, микробное биоразнообразие; Pollutants' biodegradation, деградация загрязнителей; Pollution, загрязнение металлами; Pathogenes, патогенные грибы

Значительно низкая способность обеспечивать регуляцию климата и секвестрацию С выявлена для торфов и смесей с их высоким содержанием, которые доминируют на аграрном рынке Москвы (Брянская и др., 2020; Прохоров и др., 2012) и многих городов Европы (Kitir et al., 2018). И хотя содержание питательных элементов в торфах высокое, их быстрая трансформация в конструкциях техносолой способна существенно увеличить поступление CO₂ в атмосферу в результате интенсивной минерализации легко минерализуемого органического вещества (Shchepeleva et al., 2017; Smagin et al., 2018), которое, в свою очередь, может увеличивать эффект «острова тепла» в городе (Vasenev et al., 2021). Мы не призываем к полному запрету использования торфа в конструировании техносолой, однако пропорции их компонентов должны быть тщательно выверены. Исследованиями показано, что минорное добавление торфа ($\leq 30\%$) в смесь не оказывает негативного влияния на климаторегулирующие и углерод-секвестрирующие услуги и способствует микробному функциональному разнообразию, что вполне согласуется с предыдущим исследованием (Kelly et al., 2007).

Городские культурные слои были, пожалуй, самой «экзотической» группой протестированных нами материалов из-за специфического генезиса, свойств и ограниченного применения для нужд озеленения и благоустройства. Культурные слои включают в себя различные отложения, отражающие антропогенную деятельность в прошлом: щепу, отходы, выкопанную коренную породу, кирпичи и следы садоводства (Aleksandrovskaya, Aleksandrovskiy, 2000). Нам неизвестно о широком практическом применении культурных слоев в инженерии почв, однако богатство питательных веществ может сделать их привлекательными для этой цели. Городские культурные слои показали высокую микробную активность и С-доступность, на что указывает высокий потенциал накопления С в микробных клетках. В результате, отмечена их высокая способность к биоразложению загрязняющих веществ, секвестрации углерода и функциональному биоразнообразию. Однако интенсивная минерализация их органического вещества увеличивает риск эмиссии CO₂ и снижает климаторегулирующий сервис. Наличие патогенов (роды *Aspergillus niger* и *Verticillium*) и загрязнение тяжелыми металлами (медь, цинк, свинец), вероятно, унаследованные от исторического землепользования (Aleksandrovskiy et al., 2012), являются основными недостатками культурного слоя, что и ограничивает их применение для конструирования техносолой и в целом для городского озеленения.

Микробные свойства материалов в отношении питательных и потенциально токсичных элементов

Химические и микробные свойства в исследованных материалах были взаимосвязаны, поэтому вариации микробных показателей и соответствующих экосистемных услуг частично

объяснялись содержанием питательных веществ и загрязнителей. Обычно содержание С и N в почве стимулирует рост микробной биомассы (Ivashchenko et al., 2014; Ovsepyan et al., 2019), однако в нашем исследовании была показана положительная корреляция между содержанием С и N и $q\text{CO}_2$. По-видимому, энергетические затраты микроорганизмов на поддержание своей биомассы при интенсивном поступлении С и N слишком велики. Существует пороговый уровень насыщения, выше которого дополнительное поступление органического вещества не стимулирует микробную активность (Shahbaz et al., 2019). По-видимому, в торфах, культурных слоях и богатых торфом смесях этот порог превышен. Этот результат ставит под сомнение существующие муниципальные правила, которые допускают или даже рекомендуют высокое содержание органических веществ в материалах, используемых для почвенных конструкций. Например, допустимое содержание органического вещества в материалах, используемых для благоустройства территории Москвы, колеблется от 10 до 25% (ГН-514-11, 2019), что является совершенно неустойчивым и может привести к интенсивной эмиссии CO_2 в атмосферу.

Микробные свойства почвы весьма чувствительны к загрязнению тяжелыми металлами. Однако в нашем исследовании такой негативный эффект не был очевиден, что, вероятно, связано с относительно низкими их концентрациями (для большинства материалов их содержание было ниже установленных санитарных норм, табл. 39). Кроме того, на основании корреляционного анализа, МД положительно коррелировало с содержанием Cd и Zn. Такой неожиданный результат, вероятно, объясняется специфическими свойствами культурных слоев, в которых значительное содержание тяжелых металлов совпадает с очень высоким содержанием С и N и, соответственно, с высокой микробной активностью.

Перспективы микробных индикаторов для контроля качества материалов

Существующие стандарты качества материалов часто игнорируют фундаментальный взгляд на качество почвы и экосистемные услуги (Karlen et al., 1997; Doran, Zeiss, 2000). Например, Правительство Москвы регламентирует допустимые значения pH, содержания органического вещества, питательных элементов, загрязняющих веществ, патогенов и семян сорняков в почвоподобных материалах, используемых для конструкции техносолой и озеленения городов (ГН-514-11, 2019). Так, муниципалитет г. Эванс (штат Колорадо, США) регулирует pH, содержание азота, фосфора, органических веществ, объемную массу, консистенцию, влажность и концентрацию растворимых солей в удобрениях, используемых в ландшафтном дизайне (City of..., 2000). Британский стандарт для срезания и перемещения верхнего слоя почвы при строительстве зданий учитывает ее гранулометрический состав, содержание азота, фосфора, калия, органических веществ и широкий спектр загрязняющих веществ для контроля качества (BS 3882..., 2015). Ни в одном из этих и других

рассмотренных нормативных актов микробные свойства не рассматриваются как важный критерий качества городской почвы. Сегодня даже краткий список микробных показателей в рамках стандартизированных протоколов включает микробное (базальное) дыхание (ISO 16072, 2002) микробную биомассу (ISO 14240-1, 1997), активность ферментов (ISO/TS, 2019), минерализацию азота и нитрификацию в почвах (ISO 14238, 2012). Отчасти внедрение микробных показателей в оценку городских почв сдерживается их высокой временной динамикой, особенно в первые годы функционирования техносолей (Hafeez et al., 2012; Vidal-Beaudet et al., 2018). С другой стороны, мониторинг динамики этих показателей может отражать процессы эволюции и почвообразования в конструированных почвах. Например, положительная динамика содержания углерода микробной биомассы в техносолях, созданных из отходов добычи полезных ископаемых для рекультивации промышленных пустошей, свидетельствовала об ее эффективности для восстановления экосистемы (Slukovskaya et al., 2019). Оценка микробных свойств почвоподобных материалов может стать многообещающим инструментом для прогнозирования функций и экосистемных услуг созданных техносолей, поэтому ее нельзя игнорировать при городском озеленении, его планировании и управлении.

Итак, искусственное происхождение техносолей дает уникальную возможность спроецировать их функции и экосистемные услуги на основе подбора почвоподобных материалов с определенными химическими и микробными свойствами. Оценка материалов, использованных для создания техносолей в Москве, показала такую наибольшую эффективность для донных отложений, использование которых до сих пор почти полностью игнорируются при озеленении городов. По содержанию питательных веществ и сбалансированному микробному функционированию они могут быть рекомендованы в качестве перспективной замены нативных почв в органо-минеральных смесях для почвостроительных работ. Низкая способность в обеспечении экосистемных услуг характерна для торфа из-за очень высокого риска выброса CO₂ в атмосферу. Применение торфа в конструкциях техносолей должно ограничиваться его незначительной ($\leq 30\%$) добавкой к смесям, состоящим из донных отложений или естественной почвы. Культурные слои подвергались высокому биологическому (патогены) и химическому (тяжелые металлы) загрязнению, что считается негативной экосистемной услугой. Поэтому их нельзя рекомендовать для озеленения и благоустройства городов. Хотя результаты исследования и рекомендации основаны на анализе, полученном для московского мегаполиса, они применимы и для многих других городов мира, поскольку большинство исследованных материалов (например, торф, донные отложения и органо-минеральные смеси) универсальны и широко распространены. Наше исследование показало эффективность микробных свойств

для проверки качества материалов и их потенциала во вклад экосистемных услуг, предоставляемых сконструированными техносолями уже на этапе планирования. Оценка микробной функциональной способности может быть важным фактором для разработки рекомендаций по материалам и технологиям для улучшения экосистемных услуг городских почвенных сооружений и поддержки устойчивого развития городов.

Глава 4. Почвы и тяжелые металлы промышленного производства

4.1. Риск загрязнения почв металлами и его оценка

Загрязнение почв металлами становится серьезной угрозой для здоровья человека и окружающей среды (Liu et al., 2016). Особую озабоченность вызывают территории близ промышленных производств. Одна из площадок нашего исследования, связанных с загрязнением почв металлами, была расположена в центральной части Чили близ поселков Пучункави и Кинтеро (рис. 44). Промышленный комплекс Вентанас, в который входит медеплавильный завод и теплоэлектростанция, находится между указанными поселками (Folchi, 2006). Почва вокруг этого промышленного комплекса характеризуется редкой растительностью, низким значением pH, сильной эродированностью и повышенным содержанием меди (Cu), свинца (Pb), цинка (Zn) и мышьяка (As) (Ginocchio et al., 2004; Co'rdova et al., 2011; Ulriksen et al., 2012; Pardo et al., 2018). Загрязненные металлами почвы представляют скрытую опасность для здоровья человека. (Yousaf et al., 2016; Xie et al., 2017; Ding et al., 2018). Ранее были проведены исследования содержания металлов в почве этой территории (Salmani-Ghabeshi et al., 2015; 2016), однако информации, связанной с оценкой их потенциального риска недостаточно. Считают, что индексы загрязнения почвы металлами, рассчитанные на основе их фоновых значений в верхней части земной коры (Wedepohl, 1995; Salmani-Ghabeshi et al., 2015), завышены. Известно также, что даже незагрязненные почвы центральной части Чили характеризуются, как правило, повышенным содержанием металлов из-за их высокого геологического фона (Aguilar et al., 2011). Кроме того, пространственную оценку содержания металлов в почве близ упомянутых поселков оценивали ранее образцами, отобранными только из пяти локализаций (Salmani-Ghabeshi et al., 2015; 2016). Более того, в этих исследованиях был переоценен риск здоровью населения, поступление металлов в организм человека оказалось в 4 раза больше такового, рекомендованного Агентством по охране окружающей среды США (US EPA, 2011).

Поэтому наше исследование было нацелено на оценку: 1) фонового содержания As, Cu, Pb и Zn в почве окрестностей медеплавильного завода, 2) пространственного распределения металлов в почве, 3) потенциального риска металлов в почве для здоровья человека и окружающей среды.

Объекты и методы

Площадь исследования составляла 44800 га (448 км²), примерно 20 км в ширину и 33 км в длину (рис. 44). Население прилегающих поселков Пучункави и Кинтеро достигает

~50500 человек (www.ine.cl), ее плотность - 113 человек / км². Образцы незагрязненных фоновых (контрольных) почв (всего 25) были отобраны около поселков Zapallar, Nogales, La Cruz, Limache, Quillota и Conco'n центральной части страны, в которых содержание As, Cu, Pb и Zn позиционировали как фоновое.

Образцы почвы отбирали из верхнего 15 см слоя (всего 245), каждый массой около 500 г, затем их высушивали (48 ч, 40°C) и просеивали через сито с ячейками 2 мм. Общее содержание As, Cu, Pb и Zn в образцах определяли в кипящей азотной кислоте (65%, Merck, analytical-grade, EMSURE® ISO) в течение 12 ч с последующим добавлением хлорной кислоты (70%, Winkler, analytical-grade, ACS). Чтобы исключить испарение As в процессе кипения использовали тefлоновую пробку со стеклянной трубкой длиной 30 см (Verlinden, 1982). Общее содержание Cu, Pb и Zn в почве определяли атомно-адсорбционной спектроскопией (AAS; GBC, SensAA, Braeside, Victoria, Australia). Общее содержание As в почве определяли атомно-адсорбционным спектрофотометром (AAS, Thermo iCE 3000 series AA Spectrometer, USA), сопряженным с гибридным парогенератором (model VP100). Сертифицированные эталонные образцы для изученных металлов получены из национального исследовательского комитета Канады (PACS-2) и геологической службы США (GRX-2). Точность измерения As, Cu, Pb и Zn составила 0.01, 0.20, 0.10 и 0.20 мг кг⁻¹ соответственно. Корреляция между содержанием металлов в почве была выполнена с использованием Mini-tab software (version 18).

Геостатистическая интерполяция

Пространственные данные были обработаны с использованием программы ArcGIS 10.5 software. Создан «первый слой образцов», который затем был соединен с информацией доступных локальных данных (Biblioteca del Congreso Nacional de Chile, 2011) (рис. 44). Полученные таким образом данные преобразовывали с использованием опции “Explore Data” и “Geostatistical Analyst” для ArcMap. Распределение данных на картах характеризуется положительной асимметрией и нормальным распределением (log-normal).

4.1.1. Риск для здоровья человека, включая и канцерогенный

Загрязненные металлами частицы почвы могут попадать в пищу человека и оказывать негативное влияние на его здоровье. Методика оценки суточной дозы такого потребления (chronic daily intake, CDI) разработана Агентством по охране окружающей среды США (US EPA, 1989), которую рассчитывают по уравнению 1:

$$CDI = C \times IR \times EF \times ED / BW \times AT, \quad (1)$$

где CDI, chronic daily intake of soil (мг кг⁻¹ сут⁻¹); C, содержание металла в почве (мг кг⁻¹); IR, soil ingestion rate – скорость поступления почвы (20 мг сут⁻¹ для взрослых и 50 мг сут⁻¹ для детей), EF, frequency of exposure – частота экспозиции (350 сут год⁻¹); ED, duration of exposure – продолжительность экспозиции (30 лет для взрослых и 6 лет для детей); BW, body weight average of the exposed person - вес (70 кг для взрослых и 15 кг для детей); AT, average time – среднее время (для взрослых и детей - 10950 и 2190 сут).

Считают, что содержание As в почве ассоциируется с риском онкологического заболевания (канцерогенный риск), Zn, Cu, Pb - с экологическим риском и фитотоксичностью (неканцерогенный риск).

Коэффициент опасности (hazard quotient, HQ) неканцерогенного риска рассчитывают как отношение CDI к референтной дозе (reference dose, RfD) по уравнению 2.

$$HQ = CDI / RfD \quad (2)$$

Если HQ меньше 1, то риска нет.

Канцерогенный риск для As рассчитан согласно уравнению 3. Чтобы показать возрастающую вероятность развития онкологического заболевания человека в результате хронического воздействия этого потенциального канцерогена, значение CDI (для As) следует умножить на коэффициент наклона (slope factor, SF), составляющий 1.5 на мг кг⁻¹ сут⁻¹ (Агентство по охране окружающей среды США, US EPA, 1989 а, b).

$$\text{Канцерогенный риск} = CDI \times SF \quad (3)$$

Потенциальный *экологический риск металлов* оценивают по их общему содержанию в верхнем слое почвы (Nakanson, 1980) согласно уравнениям 4 и 5:

$$RI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (4); \quad E_r^i = T_r^i \left(\frac{C_s^i}{C_n^i} \right) \quad (5), \text{ где}$$

RI, сумма рисков от всех металлов; E_rⁱ, индекс риска одного металла; T_rⁱ, коэффициент токсического действия металла; C_sⁱ, содержание металла в верхнем слое почвы; C_nⁱ, фоновое содержание металла в почве.

Значения RI классифицированы по критериям согласно Nakanson (1980) и Nkansah et al. (2017): низкий (<50), средний (50-100) и высокий (>100).

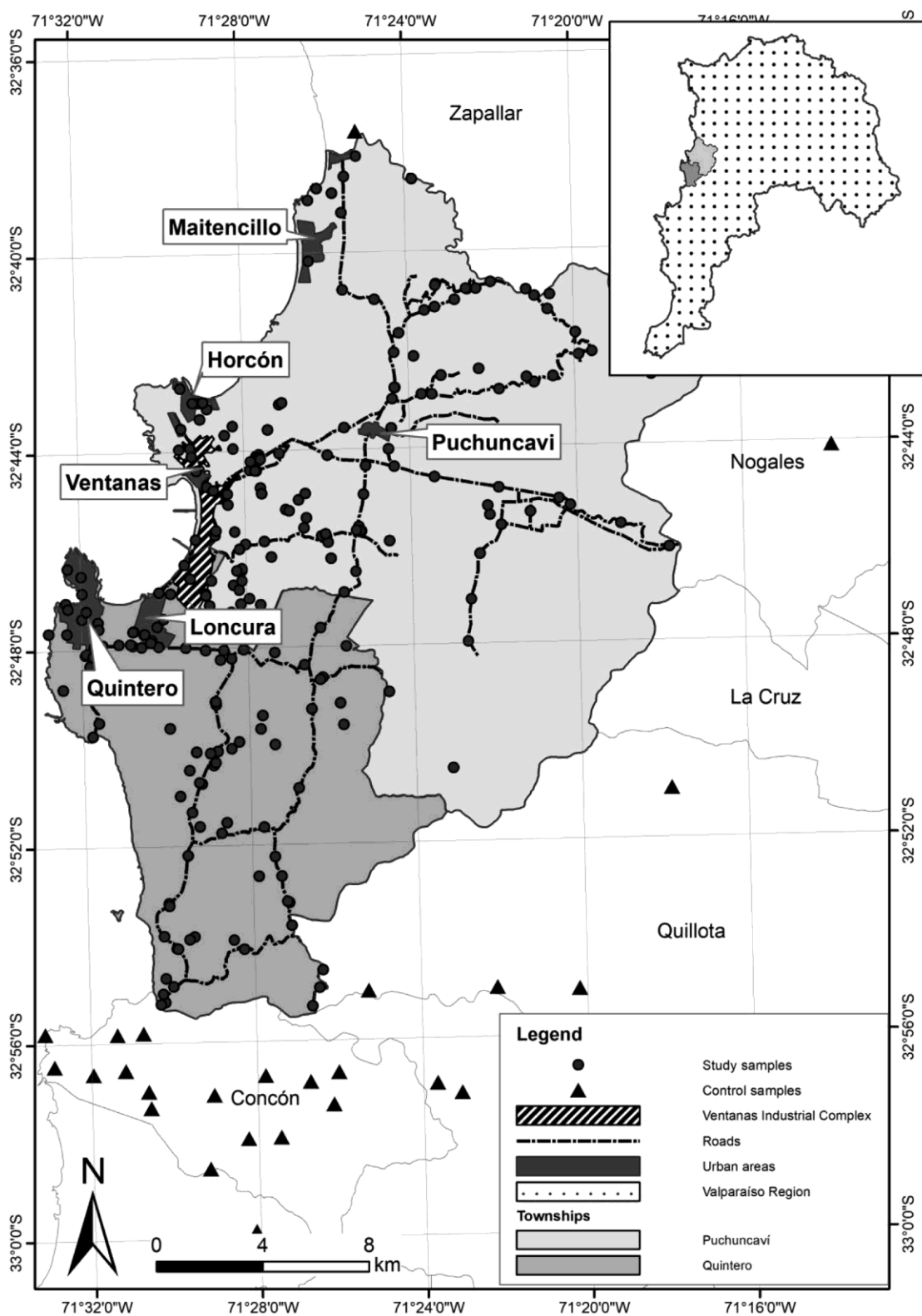


Рис. 44. Географическая локализация отбора загрязненных металлами (кружки, $n=220$, близ медеплавильного комплекса Вентанас, поселки Пучункави и Кинтеро) и фоновых (контрольных, треугольники, $n=25$, поселки Zapallar, Nogales, La Cruz, Limache, Quillota и Conco 'n) образцов почвы (0-15 см) центральной части Чили

Фоновое содержание Cu, Pb, Zn и As в почве

Фоновое содержание металлов в почве согласно нашему исследованию и информации министерства страны (PGS, 2015) приведено в табл. 41. Согласно приведенным источникам фоновое содержание Cu, Pb, и As оказались близки, а для Zn – различались почти в 2 раза. Следует отметить, что полученное нами фоновое значение для Zn согласуется с его медианным (85 мг кг^{-1}), которое было приведено ранее для этой местности (Muena et al., 2010).

Табл. 41. Фоновое содержание Cu, Pb, Zn и As в почве (центральная часть Чили)

Исследование	n	Общее содержание, мг кг^{-1}			
		Cu	Pb	Zn	As
Авторы	15	100	35	122	16
Министерство	15	115	27	211	19

Пространственное распределение металлов в почве изученной территории и их влияние на здоровье населения

Выявлено, что содержание Cu, As и Pb в почве положительно коррелировали друг с другом, что может свидетельствовать об едином источнике их происхождения (табл. 42). Ранее было отмечено, что наибольшее содержание Cu, As и Pb характерно для мелкодисперсной фракции почвы (Parra et al., 2014 a). В мелких частицах почвы, к тому же, идентифицирован тенорит и оксид кальция, которые связаны в основном с плавильными операциями, что подтверждает источник их выбросов - медеплавильный завод. Вместе с тем, корреляция содержания Zn с другими металлами оказалась слабой (почти нет влияния завода). Кроме того выявлено, что только 6% точек исследуемой территории характеризовались превышением фонового содержания Zn (данные не показаны). Содержание Cu, As и Pb в почве изученной территории превышало его фоновое значение на 77, 32 и 35% ее площади (табл. 43).

Табл. 42. Коэффициент корреляции (Pearson) между содержанием Cu, As, Pb и Zn в загрязненной почве (n=220, окрестности медеплавильного завода Вентанас)

Металл	Cu	As	Pb	Zn
Cu				
As	0.77*			
Pb	0.71*	0.76*		
Zn	0.50*	0.48*	0.50*	

* Статистически значимо ($p \leq 0.05$)

Табл. 43. Доля территории (%) близ медеплавильного завода с разным уровнем загрязнения почв (поселки Пучункави и Кинтеро, Чили)

Металл	Загрязнение			
	высокое	среднее	низкое	фон
Cu ^a	12	25	40	23
As	11	11	10	68
Pb	11	11	13	65
Zn	2	2	2	94

^a согласно Gonz'alez et al., 2014

Пространственное распределение содержания As и Pb в почве территории близ медеплавильного завода показано на рис. 45 и 46. Следует отметить, что изменение этих показателей четко совпадает с основным направлением ветров (на восток от медеплавильного завода). Пространственное распределение Cu в почве изученной территории было показано в предыдущем исследовании (Gonzalez et al., 2014).

Показано, что дети могут «потреблять» разное количество почвы, например, около 10% детей «съедают» около 200 мг в сутки, другие – даже больше (Calabrese et al., 1989). Следует отметить, что содержание Pb в почве исследуемой территории оказалась меньше такового рекомендованного для детей в игровой зоне - 400 мг кг⁻¹ (US EPA, 2001 a), однако медианное значение этого металла в почве не должно превышать 80 мг кг⁻¹ (Mielke et al., 1999). В исследуемой нами территории содержание Pb в почве превышало 80 мг кг⁻¹, что составляло только 8.6% общего количества точек. Показано, что недельное «потребление» почвы ребенком, содержащей As не более 20 мг кг⁻¹, допустимо (Mielke et al., 2011). В нашем исследовании почвы с содержанием As (≤ 20 мг кг⁻¹) составляли 22% общей исследуемой площади (~9900 га). Кроме того, канцерогенный риск As от «потребления» почвы с его высоким содержанием для детей (1-5 лет) составляет 27% исследуемой территории (US EPA, 2001 b), но для взрослого населения - такого риска нет.

4.1.2. Экологический риск загрязнения почв металлами и их фитотоксичность

Составлена карта пространственного распределения кислотности почвы (pH) для изученной территории. Оказалось, что почвы близ медеплавильного комплекса характеризуются меньшим значением pH (4.3-6.2) по сравнению с фоновыми аналогами (pH 6.7-8.3) (рис. 47).

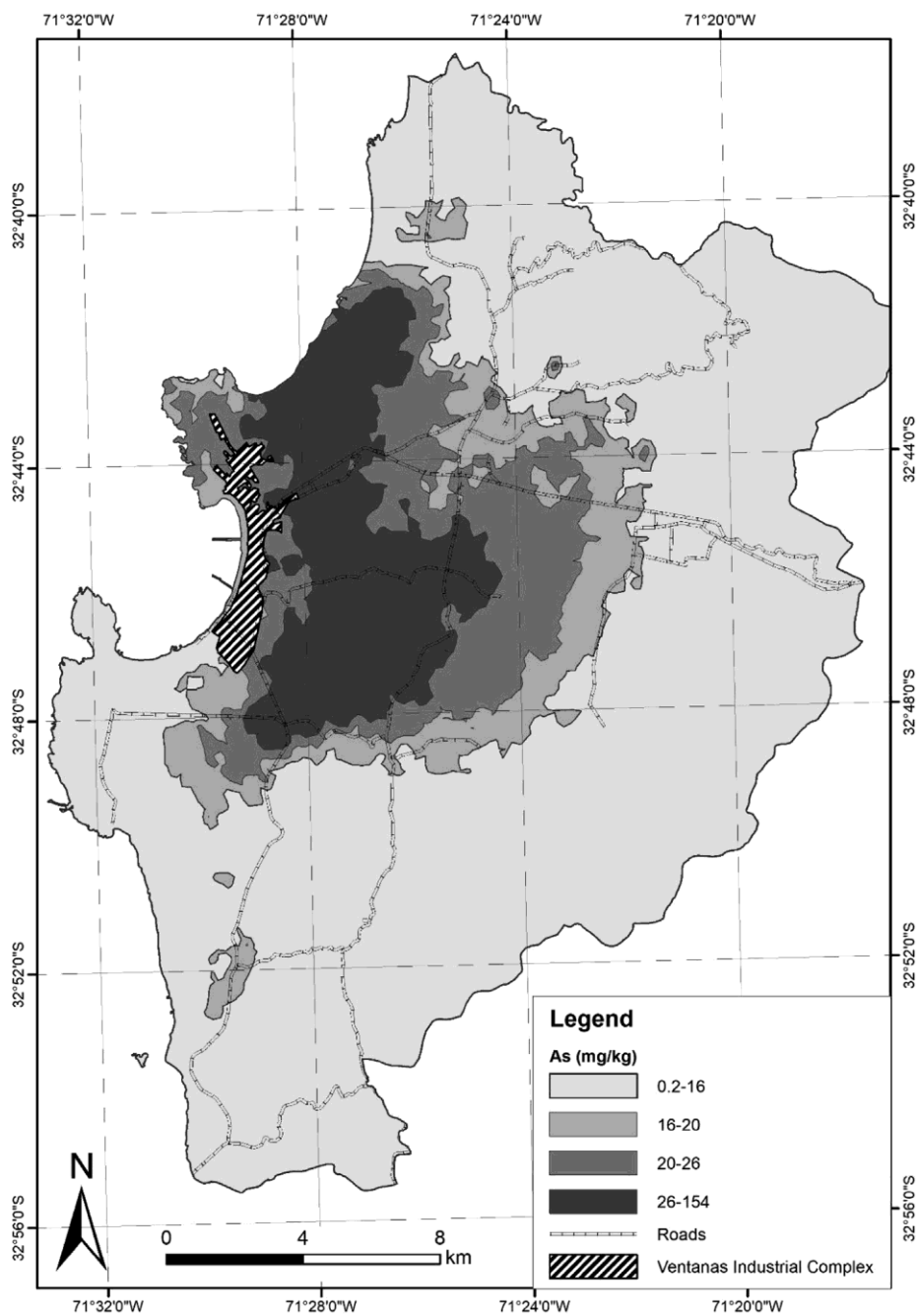


Рис. 45. Распределение общего содержания мышьяка (As , $mg\ kg^{-1}$, $n=245$) в почве (0-15 см) близ медеплавильного завода Вентанас (поселки Пучункави и Кинтеро, Чили)

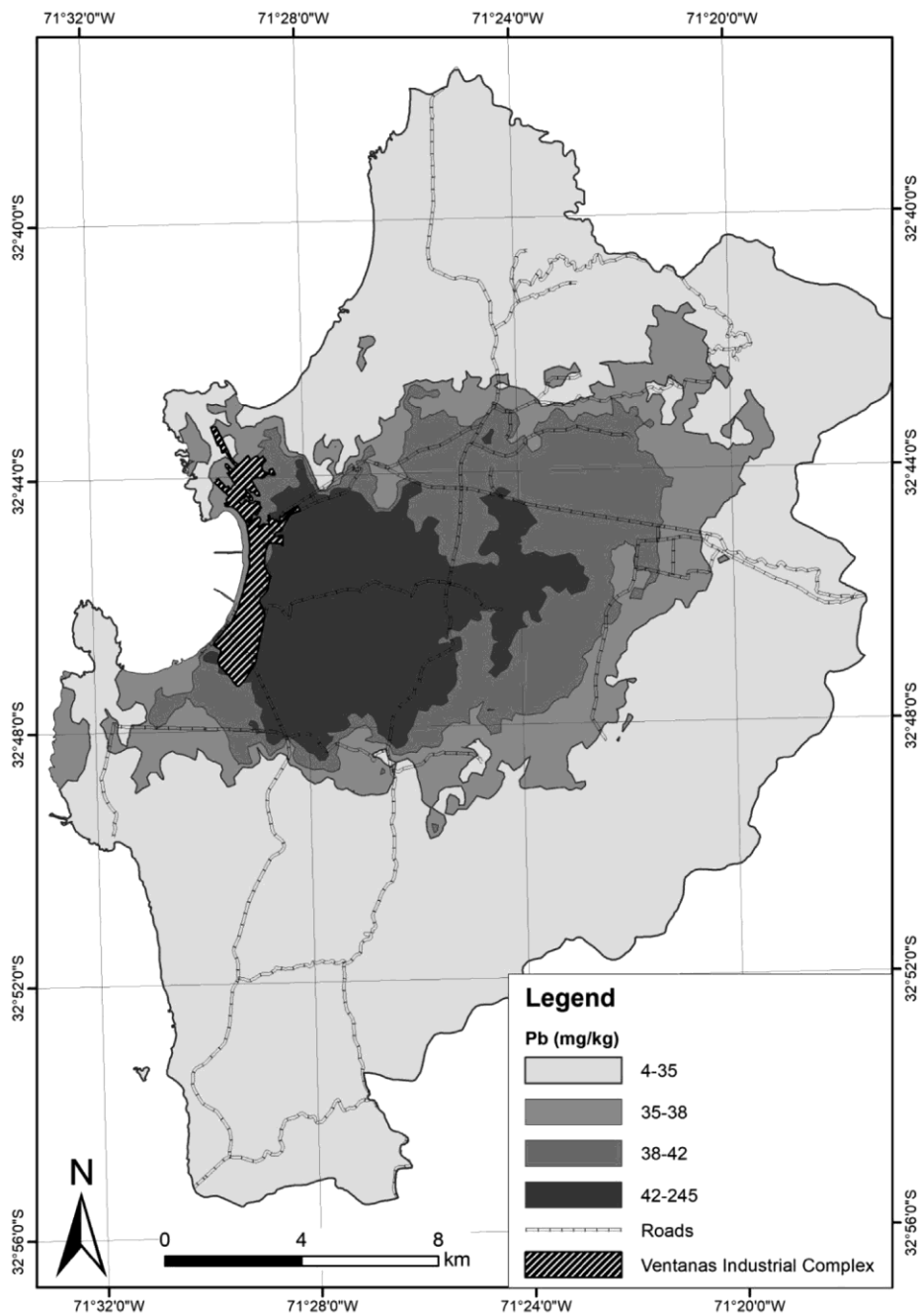


Рис. 46. Распределение общего содержания свинца (Pb, мг кг⁻¹, n=245) в почве (0-15 см) близ медеплавильного завода Вентанас (поселки Пучункави и Кинтеро, Чили)

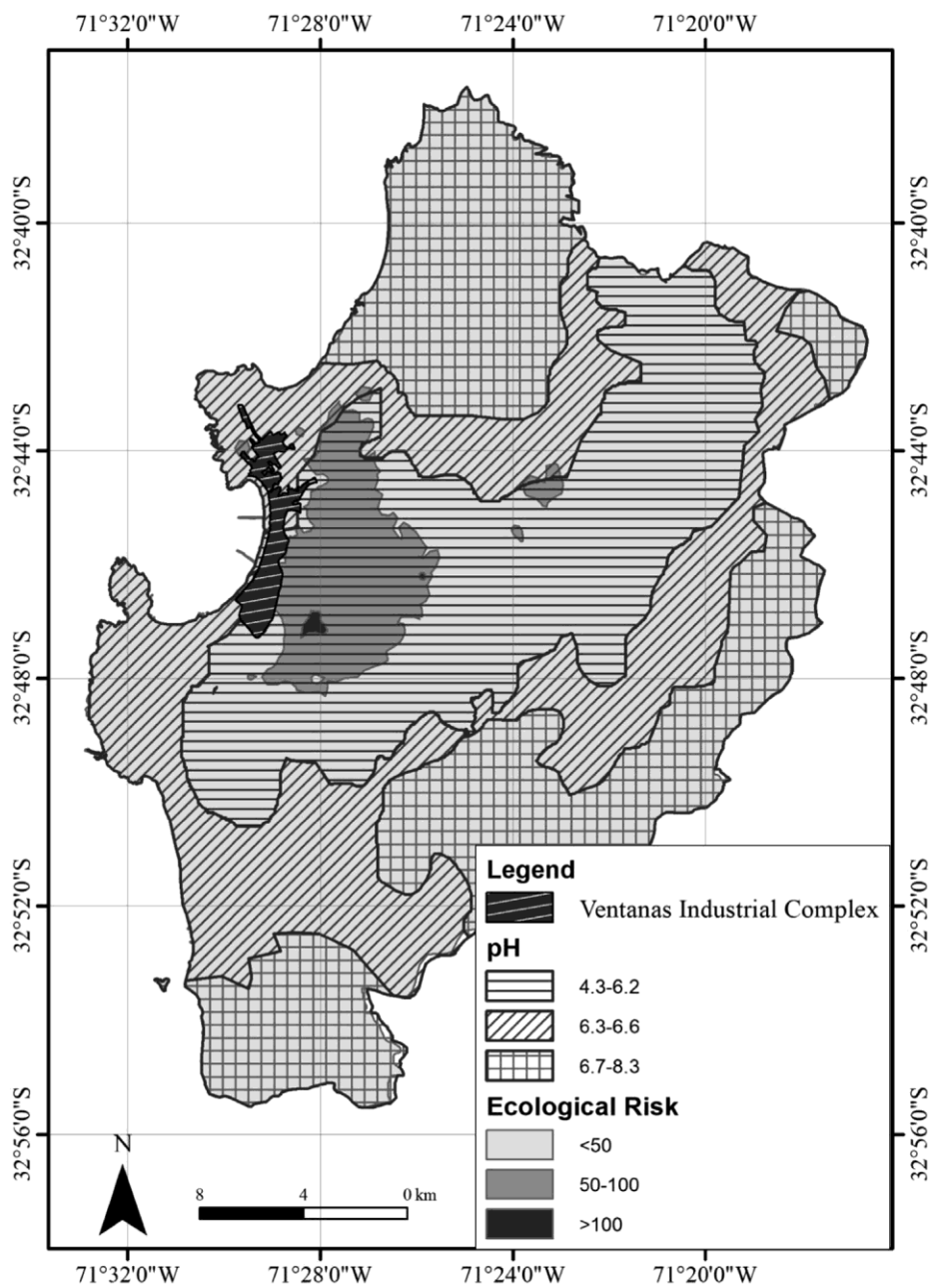


Рис. 47. Пространственное распределение значения рН почвы (0-15 см, n=245) и индекса экологического риска (RI) от металлов в почве близ медеплавильного завода (центральная часть Чили)

Выявлено также, что низкие значения pH почвы соответствуют в основном их среднему и высокому экологическому риску (RI). Значение RI варьировало в широком диапазоне: от 4.2 до 234 (рис. 47). Показано, что только 3% изученных точек территории характеризуются высоким значением RI (>100), а средним (50-100) - уже 15%.

Ранее было показано, что содержание Cu в почве этой территории определяет ее фитотоксичность (Ginocchio et al., 2004; Co'rdova et al., 2011; Ulriksen et al., 2012; Pardo et al., 2018), а содержание As - токсичность для позвоночных (Neaman et al., 2012; Bustos et al., 2015). Известно, что общее содержание металла в почве в меньшей степени иллюстрирует ее фитотоксичность (McBride, 1994; Sauve' et al., 1998; Ginocchio et al., 2002; ISO 17402, 2008), а его растворимая форма - в большей степени (Ginocchio et al., 2002; Kabata-Pendias, 2004; McBride et al., 2009; Lillo et al., 2020). Поскольку в почве изученной территории определяли общее содержание Cu (González et al., 2008), то с учетом информации о значениях почвенного pH можно содержания обменной формы этого металла. Оказалось, что 10, 15 и 75% площади изученной территории характеризуются высокой, средней и низкой фитотоксичностью соответственно (рис. 48). Следовательно, оценка потенциальной фитотоксичности Cu на основе ее общего содержания и значения pH почвы оказалась даже точнее такового на основе RI.

Итак, фоновая концентрация Cu, Pb, Zn и As в исследуемых почвах составила в среднем 100, 35, 122 и 16 мг кг⁻¹ соответственно. Содержание Cu, Pb и As и положительно коррелировали друг с другом, указывая, тем самым на их единый источник (медеплавильный завод). Содержание As и Pb в почве оказалось выше вблизи медеплавильного завода и вдоль направления доминирующего ветра (восток). Повышенное содержание Cu, As и Pb в почве отмечено для 77, 32 и 35% территории соответственно. Только 6% исследуемой территории характеризовалось повышенным содержанием Zn (корреляция Zn с другими металлами слабая). Канцерогенный риск As для детей выявлен на 27% исследуемой территории выявлен. Высокая фитотоксичность Cu показана для 10% исследуемой территории, средняя и низкая - на 15 и 75%.

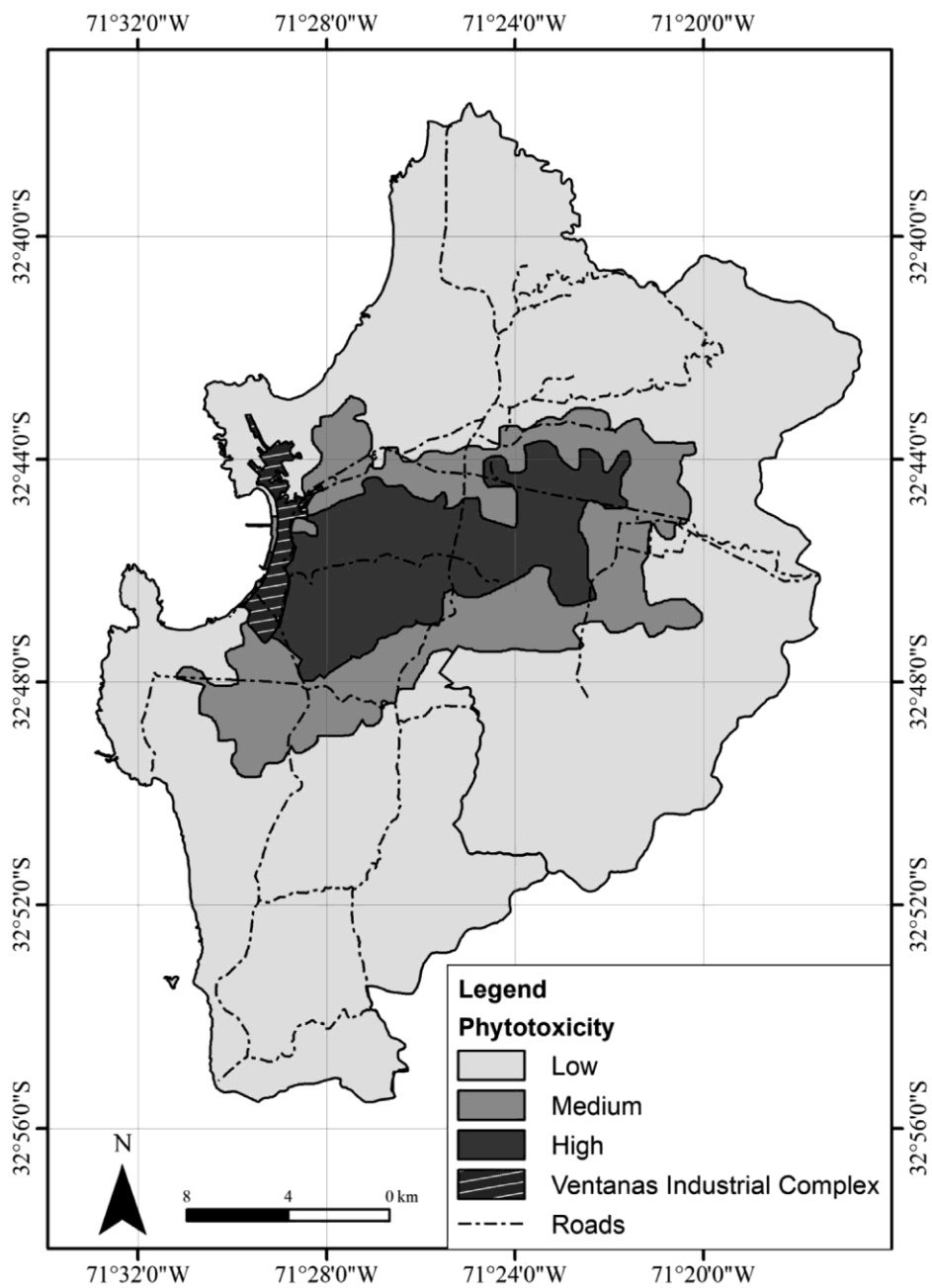


Рис. 48. Пространственное распределение фитотоксичности почвы (low, низкая; medium, средняя; high, высокая) от из загрязнения металлами (медеплавильный завод близ поселков Пучункави и Кинтеро, Чили)

4.2. Почва и пыль помещений как источник воздействия металлов на человека

Территория вблизи промышленных предприятий подвержена влиянию их атмосферных выбросов, содержащих, как правило, тяжелые металлы, что приводит к их аккумуляцию в почвах и, как следствие, влиянию на человека. Один из объектов нашего исследования расположен в центральной части Чили, близ медеплавильного завода Вентанас (долина Пучункави). Почвы вокруг этого предприятия характеризуются кислым значением pH и загрязнены тяжелыми металлами: Cu, Zn, Pb, Cd и As (Pardo et al., 2018).

Известно, что частицы почвы, загрязненные металлами, могут попадать в организм человека (пища, вдыхание пыли) и оказывать, тем самым, влияние на его здоровье (Pierzynski, 1997). Попадание почвы и домашней пыли в организм взрослых и детей может быть и случайным (Carrizales et al., 2006; Hogervorst et al., 2007; Qu et al., 2012). Следовательно, почва и домашняя пыль таких загрязненных районов является важным фактором воздействия на их жителей (Plumlee, Morgan, 2011).

Для оценки такого воздействия, как упомянуто в предыдущем разделе, используют расчетный индекс «хронического суточного поступления» (chronic daily intake, CDI), иллюстрирующего количество поступающих различными путями металлов в определенной популяции за определенный период (формула расчёта была приведены выше). Индекс CDI может характеризовать неканцерогенный и канцерогенный риск влияния элементов (US EPA, 1993; 2011). Неканцерогенный риск связан с неблагоприятным влиянием металлов или другого вещества на организм человека (US EPA, Toxicity..., 1989 a), канцерогенный – потенциального канцерогена в течение его жизни (US EPA, Risk..., 1989 b). Задача нашего исследования связана с оценкой неканцерогенного и канцерогенного риска от почвы и домашней пыли для здоровья населения, проживающего в окрестностях медеплавильного завода долины Пучункави (Чили).

Биомаркерами воздействия металлов на человека могут служить его биологические образцы: кровь, моча, волосы и ногти (US EPA, 1992). Ранее исследователи обнаружили сильную корреляцию между содержанием металлов в таких биообразцах человека и в почве или домашней пыли (Berny et al., 1994; Mielke, Reagan, 1998; Lanphear et al., 2003; Cho et al., 2013). Во многих исследованиях анализировали волосы и ногти человека (Mandal et al., 2003; Slotnick, Nriagu, 2006; Marchiset-Ferlay et al., 2012; Mansilla-Rivera et al., 2014; Xue et al., 2015). Поэтому мы предположили, что содержание металлов в волосах и ногтях ног жителей долины Пучункави будет зависеть от индекса CDI.

Следует отметить также, что содержание металлов в моче и крови человека является

надежным биомаркером недавнего химического воздействия, но для оценки длительного влияния – менее полезно (Mandal et al., 2003; Gouille et al., 2009). Так, например, соединения As снижают содержание цистеина в пептидах и белках, а белок кератин богат цистеином. Поэтому богатые кератином биологические производные эктодермы (волосы и ногти) могут служить ценным индикатором более раннего воздействия металлов на человека (ATSDR, 2007). И хотя волосы и ногти являются метаболически мертвым материалом эпидермиса, однако их состояние влияет на здоровье всего организма. Настоящее исследование – одно из первых, в котором качестве биомаркеров хронического воздействия металлов на жителей (долина Пучункави) используются их волосы и ногти ног.

Исследуемая территория и отбор образцов

Исследование проводили в долине Пучункави (население 18 тысяч человек), расположенной в промышленном регионе Вальпараисо, в 141 км к северо-западу от Сантьяго-де-Чили. На основании пространственного распределения As, Cd, Cu и Pb в почве района исследования (Gonzalez et al., 2014; PGS, 2015) было выбрано по два участка в загрязненном металлами (близ медеплавильного завода Вентанас), полузагрязненном и незагрязненном (контроль или фон, 8 и 17 км от медеплавильного завода) ареалах (рис. 49). Загрязненные участки находились в поселках Лос-Майтенесе (Los Maitenes) и Ла-Греде (La Greda), полузагрязненные - в городах Пучункави (Puchuncaví) и Кампиче (Campiche), контрольные (фоновые) - в Валье-Алехре (Valle Alegre) и Майтенсильо (Maitencillo). В указанных ареалах выбрано 100 домохозяйств, в каждом из которых отбирали образцы почвы (верхний 2 см слой; 5-ть пространственно-удаленных точек двора) и домашней пыли (с поверхности мебели и подоконников). Отбор проб в каждом домохозяйстве проводили отдельными инструментами, чтобы избежать перекрестного загрязнения. В исследовании участвовало 205 человек, из них 134 взрослых и 71 ребенок. Лица, употребляющие табак (бывшие или настоящие) и работавшие (в прошлом или настоящем) в горнодобывающей промышленности, были исключены из исследования (Wolfperger et al., 1994). Образцы волос (затылочная часть головы) и ногтей ног срезали керамическими ножницами (Wang et al., 2009). Измеряли рост и вес испытуемых людей, опрашивали их о привычках и другой личной информации.

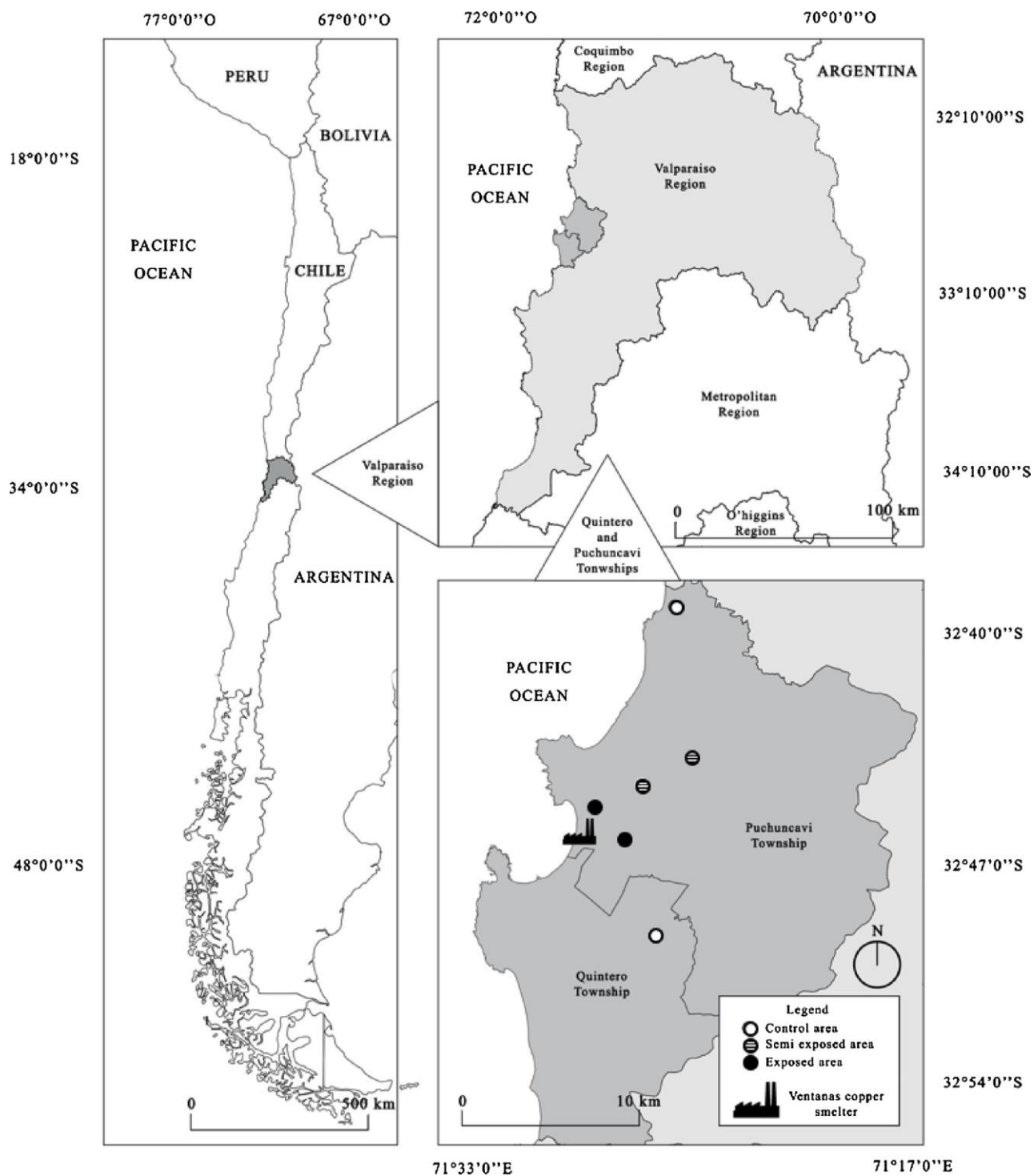


Рис. 49. Географическая локализация изученных ареалов (район Вальпараисо, центральная часть Чили): кружки: темные - загрязненные металлами участки почв близ медеплавильного завода Вентанас; заштрихованные – полугрязненные; белые - фоновые

Анализ почвы и домашней пыли

Образцы почвы и домашней пыли высушивали на воздухе (48 ч, 40°C) и просеивали через сито (ячейки <250 мкм). Содержание Cu, As, Pb и Cd в этих образцах определяли после обработки (12 ч) в кипящей азотной кислоте (70%, Winkler, ч.д.а., ACS) с последующим добавлением хлорной кислоты (65%, Merck, ч.д.а., EMSURE® ISO) (Maxwell, 1968). Общее содержание металлов в почве и пыли определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) (GBC, модель 902, Dandenong, Australia). Пределы обнаружения As, Cu, Cd и Pb составили 0.005, 0.009, 0.004 и 0.005 мг л⁻¹ соответственно.

Анализ волос и ногтей ног

Образцы волос и ногтей промывали деионизированной водой и ацетоном по процедуре, рекомендованной Международным агентством по атомной энергии (Wang et al., 2009). Промытые образцы высушивали (4–5 ч, 50°C) и хранили в герметичных полиэтиленовых пакетах. Для разложения образцов использовали ускоренное микроволновое разложение (Milestone, model Start D, Sorisole, Italy). Коротко, ~0.15–0.20 г волос помещали в тefлоновую пробирку для сжигания, добавляли ультра-следовое содержание азотной кислоты (4 мл, 65%, Merck, analytical-grade, EMSURE® ISO) и перекиси водорода (1 мл, 30%, Merck, analytical-grade, EMSURE® ISO), затем закрывали и помещали в роторную СВЧ печь (мощность 1000 Вт (~180°C), 10 мин - первый этап и 15 мин - второй). После охлаждения пробирок (10 мин) их открывали и переносили полученный раствор в мерную колбу (объем 25 мл), анализировали с помощью ICP-MS (Perkin Elmer NexION 300X) на кафедре химии Университета Монреаля (RF power 1600 Вт, 3 повторности, общее время измерения 1000 мс). При анализе использовали внутренние стандарты (индий и висмут) для компенсации любых вариаций и/или матричных эффектов. Отношение отклика (сигнал пробы к таковому внутреннего стандарта) использовали для построения калибровочных кривых и расчета концентрации металла в анализируемой пробе. Стандарт контроля качества ICP-MS высокой чистоты был приобретен у «Inorganic Ventures» и приготовлен в 1% ультра-следовом растворе HNO₃ (65%, Aristar Ultra, DBH), который был разбавлен сверхчистой (Milli-Q) водой (R >18.2 МΩ см; общий C_{орг} <2 мкг л⁻¹). Качество образца проверяли путем описанного расщепления сертифицированного эталона человеческого волоса GBW 07601 (IGGE, Китай) в двух повторностях. Аттестованные (эталонные) значения составили 100±5%. Пределы обнаружения As, Cu, Cd и Pb в анализируемых биообразцах составили 0.049, 0.0012, 0.012 и 0.0005 мкг л⁻¹ соответственно.

Данные не были нормально распределены и различались по количеству выборок для трех исследуемых ареалов (зон) загрязнения. Поэтому содержание металлов в почве и пыли из разных ареалов сравнивали по критерию Манна-Уитни ($p < 0.05$) с использованием Minitab 17. Возможное проглатывание частиц почвы и пыли человеком рассматривался как путь их воздействия. Для моделирования экспозиции (влияние металлов) жители были ранжированы на 4 возрастные группы (лет): дети раннего возраста (1-5), дети (6-18), взрослые (18-<60) и пожилые (≥ 60).

Среднесуточное поступление металлов с почвой и домашней пылью оценивали индексом CDI в соответствии со стандартизированными процедурами Агентства по охране окружающей среды США (US EPA, Risk..., 1989 a). Собранную в ходе опросов информацию использовали для моделирования частоты воздействия (сут год⁻¹), продолжительности (годы), массы тела (кг) и времени усреднения (сут) для каждой возрастной группы населения.

Для расчета неканцерогенного риска для здоровья использовали коэффициент опасности (hazard quotient, HQ), представляющий отношение хронического суточного поступления, ХСП (chronic daily intake, CDI) и референтной дозы (reference dose, RfD) (приведено выше) каждого металла (почва, пыль) и сценария воздействия (всего 12, из них 4 возрастные группы и 3 зоны). Рассчитывали и канцерогенный риск As (формула расчёта приведена также выше), значение SF для его расчета составляло 1.5 на мг кг⁻¹ сут⁻¹. Для оценки взаимосвязи между содержанием металлов в волосах/ногтях и CDI почвы и пыли рассчитывали коэффициент корреляции Спирмена с использованием Minitab 17.

4.2.1. Содержание металлов в почве и домашней пыли в разных зонах промышленного загрязнения

В почве и домашней пыли полузагрязненной и загрязненной зон воздействия завода выявлено возрастание содержания металлов по сравнению с фоновой (табл. 44). Оказалось также, содержание металлов в домашней пыли было значительно выше, чем в соответствующей почве. Причем в пыли загрязненной зоны содержание металлов было наибольшим. Очевидно, что содержание металлов в мелкодисперсной домашней пыли было больше, чем в соответствующей почве. Ранее было показано, что на изученной территории

наибольшее содержание Cu, Zn, As и Pb характерно для мелких фракций почвы (Parra et al., 2014 a). Кроме того, в мелких почвенных фракциях идентифицировали тенорит и оксид кальция, которые связаны, с очевидностью, с процессом плавки металлов. Высокое содержание металлов в пыли помещений позволяет предположить существенное влияние выбросов медеплавильного завода на человека, в том числе и в фоновой зоне.

Табл. 44. Содержание металлов в почве и домашней пыли в контрольных (8-17 км от завода), полузагрязненных (5-6 км) и загрязненных металлами (1-2 км) зонах долины Пучункави (Чили)

Субстрат	Металл	Содержание, среднее /интервал, мг кг ⁻¹ (количество образцов)		
		Контрольная (фон)	Полузагрязненная	Загрязненная
Почва	As	13 / 5.7–34 (16)	13 / 8.2–28 (44)	22* / 6.4–137 (34)
Пыль		47 / 0.3–196 (18)	43 / 1.5–162 (36)	76 / 8.7–761 (29)
Почва	Pb	33 / 13–75 (19)	46** / 14–198 (44)	48** / 18–362 (33)
Пыль		76 / 25–175 (18)	82 / 31–260 (36)	160*** / 22–1884 (29)
Почва	Cu	105 / 29–301 (19)	259*** / 22–1570 (44)	474*** / 29–4341 (34)
Пыль		530 / 246–2296 (18)	1214*** / 188–3556 (36)	3096*** / 443–8358 (29)
Почва	Cd	1.9 / 0.60–2.6 (19)	2.1* / 1.2–5.0 (44)	2.2** / 1.4–7.7 (34)
Пыль		1.2 / 0.25–9.7 (18)	1.2 / 0.08–50 (36)	3.9** / 0.1–404 (28)

Статистически значимо между изученными зонами (критерий Mann-Whitney: *p ≤0.05; **p ≤0.01; *** p ≤0.001)

Фоновое содержание As в почве составило 13 мг кг⁻¹ (PGS, 2015; табл. 44), а в пыли – оно выше более чем в три раза. В домашней пыли всех изученных зон (полузагрязненная, полузагрязненная и фоновая) содержание As довольно высокое (43-76 мг кг⁻¹). Этот факт указывает на существенное влияние загрязненной металлами пыли для здоровья человека. Кроме того, с увеличением расстояния от источника загрязнения размер пылевых частиц снижается, так крупные частицы характеризуются высокой скоростью гравитационного осаждения из атмосферы (van der Does et al., 2016).

4.2.2. Неканцерогенная и канцерогенная опасность металлов для человека

Основной путь воздействия металлов на человека связан с попаданием загрязненной пыли в непищевое потребление, которое, в свою очередь, зависит от продолжительности ведения домашнего хозяйства, которое согласно опросам составило 75% для взрослых и 66% - для детей. Показано, что взрослые обычно проводят в помещении ~88% времени, дети – 71-79% (US EPA, 1997). Кроме того, содержание металлов в пыли помещений оказалось значительно больше, чем в почве, что может способствовать более высоким значениям CDI (или ХСП) для домашней пыли по сравнению с почвой.

Далее, рассчитан коэффициент опасности (HQ) неканцерогенного риска для детей младшего возраста, который не превышал 1.0 - риск незначительный (рис. 50). Был рассчитан и канцерогенный риск As для разных возрастных групп населения, проживающих в разных ареалах загрязнения металлами. Следует отметить, что значения канцерогенного риска $>1.0E-04$ классифицируются как опасные (US EPA, 2001). Оказалось, что для детей раннего возраста (1-5 лет) во всех исследуемых нами зонах этот риск высокий ($>1.0E-04$) (рис. 51). Для детей подросткового возраста (6- <18 лет) канцерогенный риск оказался высоким только в загрязненной зоне, а для взрослого населения он был незначительным. Значение канцерогенного риска тесно связано с высоким содержанием As в домашней пыли. Следует отметить, что референтные дозы As для оценки канцерогенного риска этого элемента установлены только для взрослых (Tseng, 1977).

Важно также подчеркнуть, что основной путь передачи металлов человеку является пищевая цепь (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007), однако пища населения, полученная в изученных зонах, составляет лишь 0.14% ее общего количества (PUCV, 2014). Вместе с тем отмечается, что употребление овощей, выращенных вблизи изучаемого медеплавильного завода, является потенциальным риском для здоровья (Lizardi et al., 2019).

4.2.3. Металлы и их биомаркеры

Содержание металлов в волосах и ногтях жителей разных зон воздействия медеплавильного завода приведено в табл. 45. Выявлена высокая вариабельность содержания металлов в биообразцах человека для всех изученных зон. В загрязненных и полузагрязненных зонах содержания металлов в волосах/ногтях людей оказалось больше такового по сравнению с контрольной. Однако известно, что токсичность Cu для человека невелика из-за эффективных защитных гомеостатических механизмов (Scheinberg, 1979), способствующих выведению избытка этого металла из организма.

Между хроническим суточным потреблением (ХСП) металлов и их содержанием в волосах и ногтях ног человека выявлена положительная корреляционная связь (табл. 46). Содержание As в волосах/ногтях, наиболее тесно коррелировало с ХСП ($r = 0.43-0.57$), а для других металлов – такая корреляция слабая, однако для ногтей – она более выражена. Другие исследователи указывали, что волосы человека являются хорошим биомаркером для As, но не совсем полезны для Cu, Cd и Pb (Skröder et al., 2017).

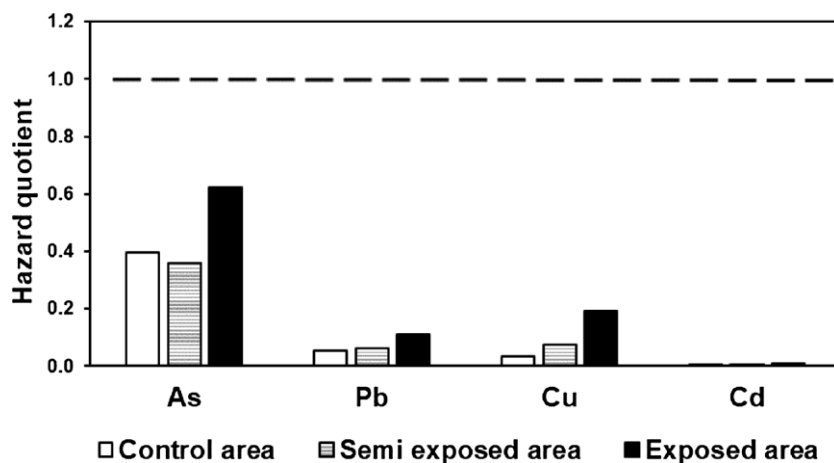


Рис. 50. Коэффициент опасности (hazard quotient, HQ) неканцерогенного риска металлов для детей младшего возраста (1-5 лет) в загрязненной (1-2 км), полугрязненной (5-6 км) и фоновой (8-17 км) зонах от медеплавильного завода (Чили). $HQ > 1.0$, означает риск для здоровья (Folchi, 2006)

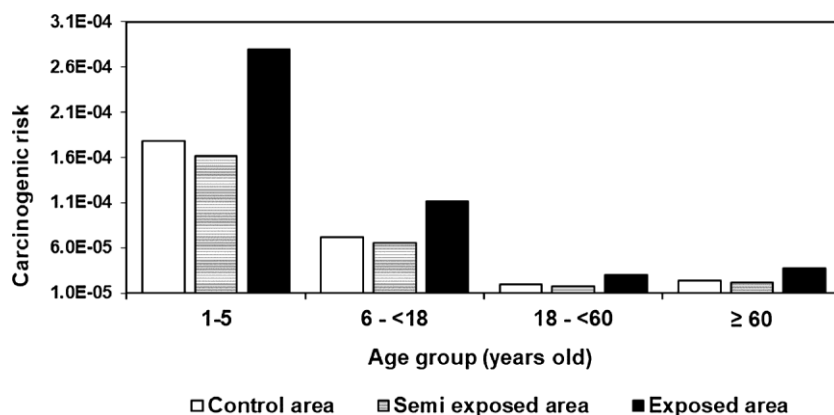


Рис. 51. Канцерогенный риск мышьяка для разных возрастных групп населения (лет), проживающих в фоновой, полугрязненной и загрязненной зонах от выбросов медеплавильного завода (Чили). Значение риска $> 1.0E-04$ классифицируется как опасный согласно US EPA (Pardo et al., 2018)

Таким образом, оценен неканцерогенный и канцерогенный риски влияния металлов, содержащихся в почве и домашней пыли, на здоровье человека. Показано, что домашняя пыль оказывала большее влияние по сравнению с почвой. Неканцерогенный риск загрязнения металлами почвы и пыли в зонах влияния медеплавильного предприятия, иллюстрируемый коэффициентом опасности, не выявлен. Однако во всех исследуемых зонах канцерогенный риск мышьяка для детей раннего возраста (1-5 лет) оказался высоким ($> 1.0E-04$), а для старшей возрастной группы (6 до <18 лет) - только в загрязненной зоне. Выявлена

взаимосвязь между хроническим ежедневным поступлением металлов и их содержанием в волосах и ногтях ног человека. Поэтому жителям территорий в зоне влияния промышленного предприятия рекомендовано чаще удалять домашнюю пыль влажной уборкой.

Табл. 45. Содержание металлов (М) в волосах и ногтях ног человека, проживающего в разных зонах воздействия медеплавильного завода (км, Чили). Среднее, интервал, в скобках число образцов

М	Волосы, мг кг ⁻¹		
	Фон (8-17 км)	Полузагрязнение (5-6 км)	Загрязнение (1-2 км)
As	0.065 / 0.0033–0.50 (25)	0.14*** / 0.0051–1.9 (88)	0.13** / 0.020–0.67 (49)
Pb	1.3 / 0.17–22 (25)	0.81 / 0.14–9.2 (71)	0.95 / 0.28–4.8 (44)
Cu	39 / 12.1–473 (25)	24** / 4.8–504 (71)	23** / 11–98 (44)
Cd	0.032 / 0.0034–0.17 (25)	0.028 / 0.0057–0.15 (66)	0.033 / 0.0032–0.17 (45)
Ногти ног, мг кг ⁻¹			
As	0.39 / 0.084–1.9 (28)	0.41 / 0.098–6.4 (65)	0.51 / 0.099–3.5 (47)
Pb	0.60 / 0.26–4.1 (18)	0.84 / 0.092–41 (50)	0.87 / 0.10–12 (35)
Cu	8.9 / 5.9–17 (18)	11* / 3.7–127 (50)	15** / 2.1–75 (35)
Cd	0.020 / 0.0046–0.061 (16)	0.049*** / 0.0048–0.23 (47)	0.034* / 0.0058–0.19 (32)

Статистически значимо между изученными зонами (критерий Mann-Whitney: *p ≤0.05; **p ≤0.01; *** p ≤0.001)

Табл. 46. Корреляция (коэффициент Спирмена, r) между хроническим суточным потреблением (ХСП) металлов и их содержанием в волосах и ногтях ног человека (значимо при p ≤0.05; n.s., не значима при p >0.05)

Отклик	Предиктор	r	Отклик	Предиктор	r
As / волосы	ХСП As / почва	0.43	As / ногти	ХСП As почва	0.57
	ХСП As / пыль	0.46		ХСП As пыль	0.46
	ХСП As / общее	0.46		ХСП As / общее	0.47
Pb / волосы	ХСП Pb / почва	n.s.	Pb / ногти	ХСП Pb почва	0.39
	ХСП Pb / пыль	0.27		ХСП Pb пыль	0.41
	ХСП Pb / общее	0.26		ХСП Pb / общее	0.43
Cu / волосы	ХСП Cu / почва	n.s.	Cu / ногти	ХСП Cu почва	0.39
	ХСП Cu / пыль	n.s.		ХСП Cu пыль	0.51
	CDI Cu / общее	n.s.		ХСП Cu / общее	0.52
Cd / волосы	ХСП Cd / почва	n.s.	Cd / ногти	ХСП Cd / почва	0.59
	ХСП Cd / пыль	n.s.		ХСП Cd / пыль	n.s.
	ХСП Cd / общее	n.s.		ХСП Cd / общее	0.29

Глава 5. Подходы для оценки загрязненных металлами почв

5.1. *Нативная почва или ее водный экстракт*

Оценка загрязненных металлами почв основана часто на ответных реакциях (рост, размножение, гибель) различных организмов (растений, дождевых червей, микроорганизмов) (ISO 17402, 2008; ISO 17616, 2008). Один из наиболее распространенных методов для такой оценки связан с ростом корней растения на загрязненной металлами почве (US EPA, 1996; ISO 11269-1, 2012; He et al., 2020). Длину корней учитывают через несколько суток после посева семян, а побегов – в основном не учитывают. Важно понимать, что корни растений способны адсорбировать (поглощать) металлы, загрязняющие почву (Zhang et al., 2020). Этот метод называют «удлинением корней» и его применяют в условиях нативной почвы или водного почвенного экстракта. Так, протокол Агентства по охране окружающей среды США (US EPA, 1996) рекомендует использовать тестовые растворы (например, водный экстракт почвы) или инертные субстраты (например, песок или стеклянные шарики), а протокол ISO 11269-1 (2012) – нативную почву (прямой контакт почвы и тестируемого растения). Показано, что при использовании этих двух протоколов рост корней растения (удлинение корней) различается (Leitgib et al., 2007). Сделан вывод о преимуществе применения нативной почвы для оценки фитотоксичности загрязняющих ее металлов. Однако механизм, определяющий различие между этих двух протоколов, остается во многом не ясным. Следует отметить, что токсичность металлов в почве определяется содержанием их растворимых форм и зависит от буферности среды (почва или ее водная суспензия). В наших экспериментах оценивали рост корней растений в нативной загрязненной металлами почве и ее водно-почвенном экстракте.

Для исследования были отобраны почвенные образцы (илистый суглинок, Silt loam, Retisols; IUSS Working Group WRB 2015) на территории подверженной (с 1940 г.) загрязнению от Среднеуральского медеплавильного завода (50 км от Екатеринбурга, близ города Ревда; N 56°51'0.8" / E 59°54'25.6"). Основные загрязнители завода попадают в атмосферу, содержат диоксид серы и полиметаллическую пыль, в которой присутствует Cu, Cd, Pb, Zn и другие элементы. Общие атмосферные выбросы завода в 1975 г. составляли 350000 тонн в год, а в 2010 г. – уже 5 тонн в год (www.sumz.umn.ru). Однако, восстановление экосистем и снижение содержания металлов в верхнем слое почвы за это время почти не отмечено (Воробейчик и др., 2014; Воробейчик, Кайгородова, 2017).

По градиенту загрязнения от завода выделено три зоны: импактную, буферную и фоновую (1-3 км, 4-7 км и 20-30 км соответственно), которые представляют собой

последовательные этапы промышленной деградации естественного южнотаежного елово-пихтового леса (Сморкалов, Воробейчик, 2011). Ранее было оценено влияние загрязнения металлов на свойства почвы этой территории (Кайгородова, Воробейчик, 1996; Воробейчик, Кайгородова, 2017), толщину лесной подстилки (Korkina, Vorobeichik, 2018) и содержания почвенного органического вещества (Воробейчик, 1995; Прокопович, Кайгородова, 1999; Korkina, Vorobeichik, 2018). Влияние загрязнения от этого завода оценено и на состояние древостоя (Усольцев и др., 2012), травяной растительности (Воробейчик и др., 2014), содержание почвенных грибов (Mikryukov et al., 2015), почвенных макробеспозвоночных (Воробейчик, 1998; Воробейчик и др., 2012; 2019), микроартропод и напочвенных макробеспозвоночных (Ермаков, 2004) и дыхания почвы (Сморкалов, Воробейчик, 2011; 2016). Полученная информация о влиянии загрязнения почв металлами в изученных зонах обобщено в табл. 47.

По градиенту загрязнения к западу от завода на расстоянии 1, 2, 6, 30 и 33 км выбраны участки отбора образцов почв (всего 5). На каждом участке образцы органического и минерального горизонтов отбирали в трех точках (50-200 м друг от друга). Подстилку (гор. О) отбирали в соответствие с ее мощностью, минерального горизонта А – с глубины ~10 см (всего 14 и 15 образцов соответственно). Объем каждого образца почвы составлял ~5 л. Образцы доставляли в лабораторию, высушивали на воздухе и гомогенизировали. Минеральную почву просеивали через сито 2 мм, из подстилки вручную удаляли крупные элементы (шишки хвойных, ветки). Во всех образцах определяли значение рН и содержание металлов. Согласно предыдущим исследованиям мощность лесной подстилки в фоновой зоне составляла 10–15 см, буферной - 5–7 см, импактной - 1–2 см (Воробейчик, 1995; Korkina, Vorobeichik, 2018). Сокращение мощности подстилки связывают со снижением численности почвенных макробеспозвоночных детритофагов (Воробейчик и др., 2012) и активности целлюлозоразлагающих микроорганизмов (Korkina, Vorobeichik, 2018).

Общее содержание Cu, Cd, Pb и Zn в исследуемых горизонтах почвы определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-OES, Agilent 5110, USA). Для гор. А выполнено микроволновое сжигание в смеси концентрированных кислот HCl+HNO₃ (Регистрация РФ 1.31.2009.06787), для гор. О - микроволновое сжигание в смеси концентрированных H₂O₂ + HNO₃ согласно описанной процедуре (Milestone Inc., USA). Содержание обменных форм металлов определено методом ICP-OES с использованием экстрагируемого раствора 0.01 М KNO₃ при соотношении почва / раствор = 1/4 (для гор. А) и

1/8 (для гор. О). Полученную суспензию встряхивали 120 мин и затем фильтровали через беззольный фильтр.

Табл. 47. Характеристика древостоя травяного яруса, численности дождевых червей и дыхание лесной подстилки в фоновой, буферной и импактной зон вдоль градиента расстояния от Среднеуральского медеплавильного завода

Объект	Фоновая (20-30 км)	Буферная (4-7 км)	Импактная (1-3 км)
Описание ландшафта (Елово-пихтовый лес)	Водораздел рек Большая Талица и Белый Атиг, 346–404 м н.у.м., 30 км (N 56.801° / E 59.425°) и 33 км (N 56.808° / E 59.361°) от завода	Предгорье Белой горы, 390–412 м н.у.м., 6 км (N 56.857° / E 59.801°) от завода	Восточная часть среднего склона хребта Шайтан, 380–419 м н.у.м., 1 км (N 56.848° / E 59.863°) и 2 км (N 56.844° / E 59.878°) от завода
Почва, WRB ¹	Albic Retisol (cutanic)	Leptic Retisol (toxic)	Stagnic Retisol (cutanic, toxic)
Формы гумуса ²	Oligomull-Dysmull	Dysmull-Humimor	Eumor
Состав древостоя ³	60–80% <i>Abies sibirica</i> , 20–40% <i>Picea obovata</i> с 20% <i>Betula</i> spp.	30–60% <i>Abies sibirica</i> , 30–40% <i>Picea obovata</i> с 20% <i>Betula</i> spp. и 10% <i>Larix sibirica</i>	20–70% <i>Abies sibirica</i> , 20–70% <i>Picea obovata</i> с 40% <i>Betula</i> spp., 20% <i>Populus tremula</i>
Возраст древостоя (лет) ³	75–90	85	98–102
Объем древостоя (м ³ га ⁻¹) ³	395	408	252
Доминанты травяного яруса ⁴	<i>Oxalis acetosella</i> , <i>Dryopteris</i> spp., <i>Calamagrostis arundinacea</i> , <i>Aegopodium podagraria</i> , <i>Ajuga reptans</i>	<i>Calamagrostis arundinacea</i> , <i>Oxalis acetosella</i>	<i>Agrostis capillaris</i>
Число травяных видов (на 625 м ²) ⁴	61	28-41	6.8-13
Дождевые черви (число м ²) ⁵	238	93	1.0
Дыхание лесной подстилки (мг СО ₂ г ⁻¹ ч ⁻¹) ⁶	0.20	0.10	0.05

¹ Воробейчик, Кайгородова, 2017; ² Korkina, Vorobeichik, 2018; ³ Усольцев и др., 2012;

⁴ Воробейчик и др., 2014; ⁵ Воробейчик и др., 2019; ⁶ Сморкалов, Воробейчик, 2016

Ранее было показано, что наиболее подходящим экстрагентом для определения обменных форм металлов в загрязненных почвах является раствор 0.01 М CaCl₂ (Kim et al., 2015). Однако, двухвалентные катионы (например, Ca²⁺) способствуют флокуляции растворенного C_{орг} в почвенном растворе (Sauvé, 2002). Следовательно, применение 0.01 М CaCl₂ в качестве экстрагента обменных форм металлов может занижать их содержания из-за

сильного сродства к растворенному $C_{орг}$ (Mondaca et al., 2015; Neaman et al., 2009). Поэтому в наших экспериментах использовали раствор 0.01 М KNO_3 , который также широко используется для экстракции обменных форм металлов в загрязненных почвах (Almas et al., 2000; Moreno-Caselles et al., 2000; Luo et al., 2006; Perez-Esteban et al., 2013).

Значение pH почвы измеряли также в растворе с 0.01 М KNO_3 . Известно, что значение pH почвы в солевом растворе меньше такового водного из-за вытеснения ионов Al из почвенного обменного комплекса катионом соли (McBride, 1994).

Метод удлинения корня

Для оценки загрязненной металлами почвы выбрана горчица белая (*Sinapis alba* L., Brassicaceae, cultivar Raduga, www.gavrish.ru), которая рекомендована федеральным агентством РФ 1.31.2012.11560 и детально описана в работе (Николаева, Терехова, 2017). Для экспериментов использованы специально сконструированные сосуды, каждый из которых был подразделен на две части, нижняя – для роста корней растений, верхняя – для роста их побегов (рис. 52). Размер каждой части сосуда составлял $13.5 \times 8.5 \times 0.8$ см (длина \times ширина \times высота), объем - 92 см^3 .

Для протокола «почва» нижний отдел сосуда был заполнен почвой, которую увлажняли дистиллированной водой. На поверхность почвы помещали десять семян горчицы и накрывали фильтровальной бумагой. Для протокола «почва-вода» были приготовлены водные экстракты почвы (почва / вода = 1/4 для гор. А и 1/8 для гор. О). Полученную суспензию перемешивали 120 мин, фильтровали через обеззоленный фильтр, супернатант помещали в нижний отдел сосуда («почвенный экстракт») и раскладывали десять семян растений. Сосуды для обоих протоколов (нативная почва, экстракт почва-вода) помещали в темную инкубационную камеру ($22.5 \pm 0.2^\circ\text{C}$). Через 96 ч (4 сут.) измеряли длину корней горчицы. Каждый образец измеряли в трех повторностях (всего 30 измерений).

Индекс загрязнения почвы

Индекс загрязнения изученных почв металлами рассчитывали по формуле (Воробейчик, Позолотина, 2003):

$$PI_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left(\frac{C_{ij}}{C_{jb}} \right), \text{ где}$$

PI_i , индекс загрязнения в i -ой точке; C_{ij} , концентрация j -ого элемента в i -ой точке; C_{jb} , средняя концентрация j -ого элемента на расстоянии 33 км от завода; n , число анализируемых элементов (Cu, Cd, Pb, Zn, $n=4$).

Индекс загрязнения представляет собой коэффициент, на который в среднем увеличивается загрязнение для всех металлов по сравнению с фоном. Он рассчитан для общего содержания металлов и его обменных форм, обозначен как «индекс загрязнения (общий)» и «индекс загрязнения (обменный)».

Содержание металлов в органическом и минеральном горизонтах почвы вдоль градиента загрязнения

Показано, что содержание металлов (общее и обменных форм) в органическом и минеральном горизонтах почвы снижалось по мере удаления от завода (табл. 48), что хорошо согласуется с ранее полученными результатами для этой территории (Сморкалов, Воробейчик, 2011; Korkina, Vorobeichik, 2018). Общее содержание Cu, Cd, Pb и Zn и их обменных форм в горизонтах O и A сильно коррелирует ($p < 0.005$), указывая, тем самым, на их единый источник загрязнения. Важно отметить, что значение pH почвы в изученных горизонтах по градиенту загрязнения почти не менялось.

Проращение семян растений в условиях двух протоколов исследования (нативная почва, почвенный экстракт)

Проращение семян горчицы белой в наших экспериментах составило $98.6 \pm 0.7\%$, однако длина ее корней сильно варьировала ($CV = \leq 50-74\%$ для гор. A). Выявлено, что в нативной почве (гор. A) длина корней горчицы оказалась в обратной зависимости от индексов «общего» ($R^2=0.53$) и «обменного» ($R^2=0.89$) (рис. 53 а, с). Для органического горизонта выявлена такая же взаимосвязь (данные не показаны). Кроме того, различие длины корней горчицы в почвенном экстракте и нативной почве положительно коррелировало с индексом «обменного» ($R^2=0.86$) и «общего» ($R^2=0.57$) загрязнения (рис. 53 b, d). Это различие оказалось положительным при высокой концентрации металлов и отрицательным - при низкой. Другими словами, в водном экстракте из сильно загрязненной металлами почвы рост корней был выше, чем в нативной почве, а из менее загрязненной – напротив, ниже (отсутствие токсичности). Оказалось, что длина корней горчицы на нативной почве (гор. O и A) и таковое на ее водном экстракте не коррелировали (рис. 54). Важно отметить также, что содержание металлов в почвенно-водной вытяжке, в отличие от нативной почвы практически не влияло на длину корней растения. Следовательно, есть основание считать, что результаты протокола «нативная почва» более объективно воспроизводят риски загрязнения почвенной среды металлами.

Табл. 48. Значение рН и содержание металлов (мг кг^{-1} , среднее значение, $n=2$) в органическом и минеральном горизонтах почвы (Retisols) вдоль градиента загрязнения от медеплавильного завода г. Ревда (Р, расстояние)

Р, км	pH_{KNO_3}	Общее содержание металлов				Обменные формы металлов			
		Cu	Cd	Pb	Zn	Cu	Cd	Pb	Zn
Органический горизонт (О, слой 1-15 см в зависимости от Р)									
1	4.4	2798	14	1768	1005	2.6	0.14	0.14	10
1	4.2	3790	18	2401	1248	15	0.79	0.92	59
1	4.4	3507	38	3195	2153	4.6	0.34	0.91	33
2	4.4	4313	17	2534	1387	15	0.22	0.51	25
2	4.1	4935	32	5100	1799	22	0.86	1.4	64
2	4.7	4423	72	5255	3046	9.6	0.38	0.85	46
6	4.7	533	10	514	1134	2.9	0.09	0.23	19
6	4.9	2199	19	1191	1326	4.4	0.07	0.36	12
6	4.7	1956	19	928	993	12	0.19	1.4	23
30	4.7	82	2.2	84	173	0.69	0.03	0.09	5.4
30	4.5	61	2.7	78	206	0.23	0.02	0.06	4.0
33	4.6	53	1.6	47	136	0.24	0.02	0.06	3.6
33	4.7	64	1.9	89	275	0.44	0.02	0.20	6.2
33	4.3	56	1.5	72	182	0.39	0.02	0.06	3.8
Минеральный горизонт (А, слой 0-10 см)									
1	4.3	645	3.1	76	207	1.6	0.11	0.03	8.8
1	3.9	798	3.3	227	245	21	0.47	0.20	31
1	4.5	1009	5.1	376	363	3.3	0.20	0.05	15
2	4.1	776	4.9	35	212	21	0.50	0.05	34
2	4.2	1364	7.7	164	323	21	0.61	0.04	42
2	4.2	1434	5.5	143	388	14	0.33	0.04	37
6	4.3	192	2.6	17	198	0.52	0.07	0.03	14
6	4.2	150	2.2	34	259	0.27	0.05	0.03	11
6	4.3	305	4.0	77	403	0.78	0.09	0.03	15
30	4.3	48	0.73	28	110	0.05	0.01	0.03	1.0
30	4.3	32	0.45	23	86	0.07	0.01	0.03	1.6
30	4.2	36	0.64	24	77	0.05	0.01	0.03	1.2
33	4.0	34	0.47	25	99	0.09	0.02	0.03	1.4
33	4.1	30	0.92	20	120	0.04	0.01	0.03	2.0
33	4.0	34	0.46	20	73	0.07	0.02	0.03	1.2

Предел обнаружения: $0.02 \text{ мг Cd кг}^{-1}$ и $0.06 \text{ мг Pb кг}^{-1}$ для гор. О; $0.01 \text{ мг Cd кг}^{-1}$ и $0.03 \text{ мг Pb кг}^{-1}$ для гор. А

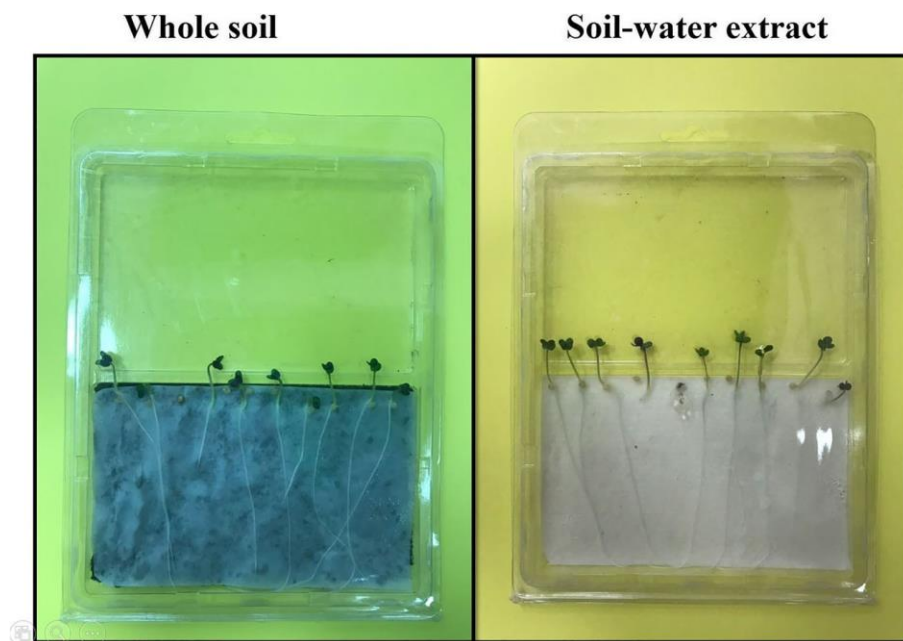


Рис. 52. Экспериментальные сосуды для оценки длины корней горчицы белой (нативная почва – слева, водный экстракт почвы – справа)

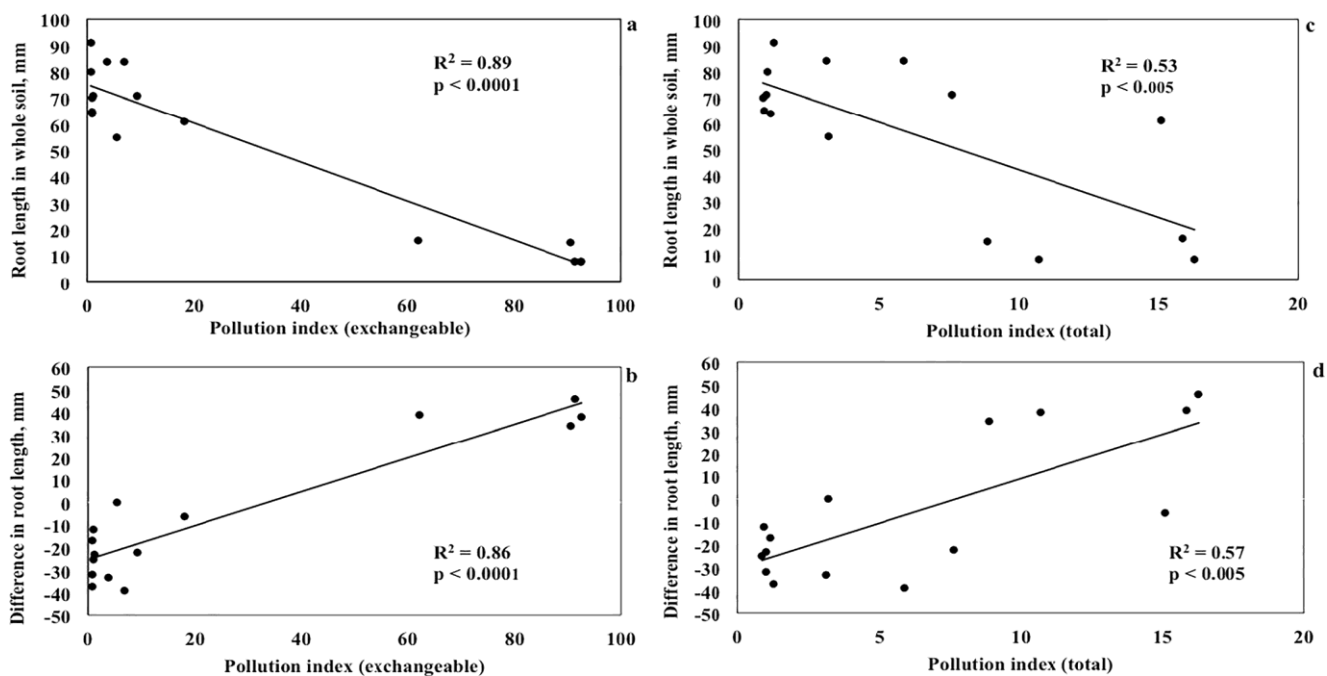


Рис. 53. Взаимосвязь между: длиной корней горчицы белой в дерново-подзолистой почве (гор. А, n=15) и «обменным» (а) и «общим» (с) индексами загрязнения металлами; различие длины корней горчицы между водными экстрактами нативной почвой (гор. А) и индексом «обменного» (b) и «общего» (d) загрязнения

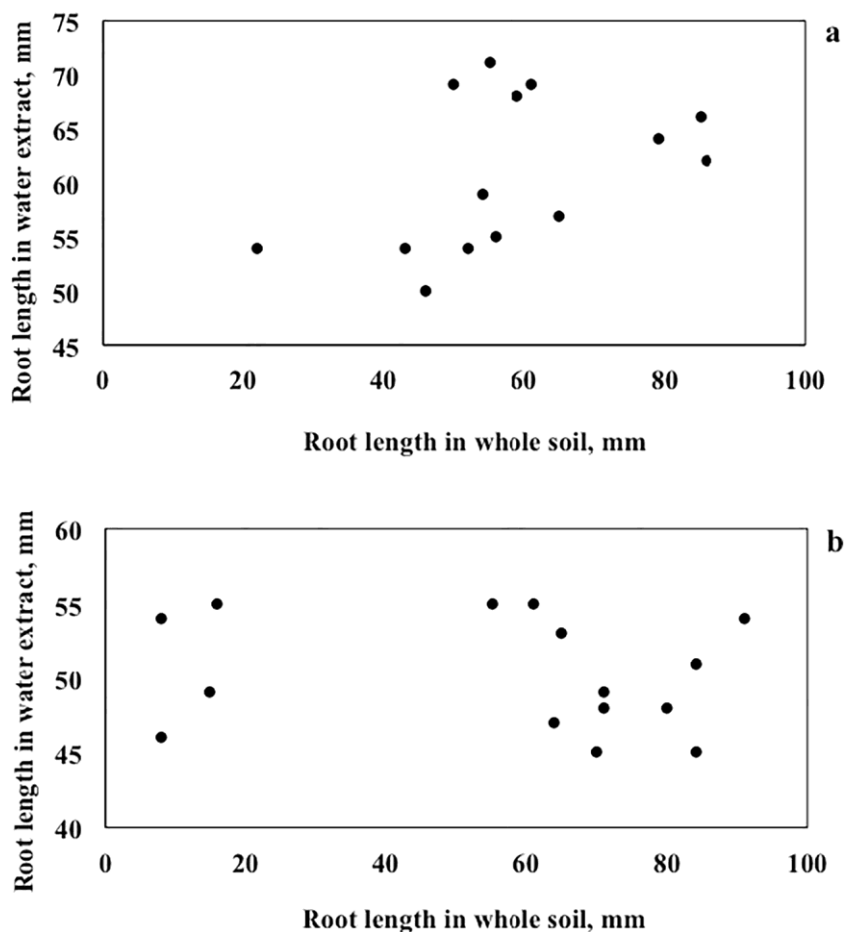


Рис. 54. Взаимосвязь ($p > 0.05$) между длиной корней горчицы белой на дерново-подзолистой почве и ее почвенном экстракте для гор. О (a) и гор. А (b)

Считают, что для оценки загрязненных металлами почв необходимо учитывать их содержание и буферную емкость, характеризующую ее способность поставлять ионы металлов в почвенный раствор и, тем самым, регулировать их доступность для растений (Echevarria et al., 1998; Song et al., 2004). Доступные или растворимые формы металлов, экстрагированные химически неагрессивными нейтральными солями, полезны для оценки фитотоксичности загрязненных почв (Kabata-Pendias, 2004; McBride et al., 2009). Так, исследования почв близ медеплавильного завода центрального Чили подтвердили, что экстрагируемая солями обменная форма Cu оказалась хорошим индикатором их фитотоксичности, а ее общее содержание – нет (Lillo-Robles et al., 2020). Поэтому «обменный» индекс загрязнения металлами оказался лучшим предиктором длины корней растений по сравнению с таковым «общим».

Считают, что в сильно загрязненной металлами почве их содержание регулируется реакцией десорбции-растворения (Sauvé, 2002; Lillo-Robles et al., 2020), что может

способствовать усилению ее фитотоксичности (слабый рост корней). Содержание металлов в почвенном экстракте, напротив, не стабилизировалось из-за отсутствия твердой фазы, что и ограничивает проявление его фитотоксичности. Кроме того, в фоновой почве (отсутствие токсичности) рост корней был больше, чем в ее водном экстракте, поскольку твердая фаза почвы снабжает растение дополнительными питательными веществами. Действительно, корни растения «исследуют» глубокие слои субстрата для поглощения питательных веществ (Durr, Mary, 1998; Benoit et al., 2015; Li et al., 2019). Так, для видов Brassicaceae (семейство капустные) выпячивание корешков происходит примерно через 2-ое суток после посева семян (Dell'Aquila et al., 2000; Russo et al., 2010). Кроме того, рост корней зависит от наличия питательных запасов не только в семенах растения, но и в субстрате (Brunel-Muguet et al., 2015). Поскольку горчица белая имеет мелкие семена (Peñaloza, Durán, 2015), то их снабжение питательными веществами из почвенного экстракта ограничено по сравнению с нативной почвой.

Итак, выявлен механизм, определяющий различие результатов между двух предлагаемых протоколов для оценки загрязненных металлами почв (нативная почва и водный экстракт почвы), который определяется наличием реакции десорбции-растворения металлов в почве. Отклик растений на загрязненной металлами определяется градиентом ее загрязнения. Загрязнение почвы металлами следует оценивать тестовыми растениями на нативной почве, а не на ее водном экстракте.

5.2. Токсичность металлов в почве при их разовом и длительном полевом загрязнении

Еще один важный аспект изучения токсичности металлов в почве связан с особенностями ее загрязнением, а именно – временем пребывания металла (металлов) в почве. Следовательно, для оценки токсичности металла («доза-эффект») важен аспект, связанный с внесением его в «чистую» или уже «загрязненную» им почву. Токсичность металла зависит, среди прочего, от времени его пребывания в почве, так называемый эффект «старения» металлов. Большинство исследований токсичности металлов проводя с использованием незагрязненной или искусственно загрязненной почвы, в которую в лабораторных условиях добавляют возрастающие количества металлов в виде растворимых солей. Такой подход давно подвергался широкой критике из-за сложности экстраполяции результатов исследования на реальные полевые ситуации (Spurgeon, Hopkin, 1995; Smolders

et al., 2004). Известно, что токсичность металлов в одноразово загрязненных металлами почвах выше, чем в таковых с длительным загрязнением (табл. 49). Так например, общее содержание вносимых металлов в почву, вызывающих 10% угнетение тестируемых организмов, было в 100 раз меньше (в среднем в 3.4 раза), чем для соответствующих длительно загрязненных почв в полевых условиях (Smolders et al., 2009). Такое несоответствие объясняется тем, что токсичность металлов зависит, среди прочего, от времени их пребывания в почвах. Этот процесс называется «старением» и он происходит в течение определенного, и часто длительного, времени. Поэтому многие исследователи утверждают, что искусственное обогащение почвы металлами имеет ограниченное применение для ее оценки, а значит и принятия решений о состоянии окружающей среды. Они также подчеркивают важность использования для этих целей длительное время загрязненных металлами почв в естественных условиях (Neaman et al., 2020; Santa-Cruz et al., 2021 b), поскольку важно время их пребывания в почве (McBride, Cai, 2016). Так, мы нашли только шесть работ, в которых порог фитотоксичности меди определяли на загрязненных в полевых условиях почвах (Hamels et al., 2014; Kolbas et al., 2014; 2018; Verdejo et al., 2015; Mondaca et al., 2017; Lillo-Robles et al., 2020). И только одно исследование токсичности мышьяка для *Eisenia fetida* (дождевые черви) в длительно загрязненных им почвах (Bustos et al., 2015).

Табл. 49. Содержание цинка (Zn) и меди (Cu) в почве при их разовом и длительном (в поле) загрязнении, вызывающее 50% гибель дождевых червей и угнетение роста ячменя

Источник	Тестовый организм	Угнетение	Металл	мг кг ⁻¹ (загрязнение)	
				разовое	длительное
Spurgeon, Hopkins, 1995	<i>Eisenia fetida</i> (дождевой червь)	Гибель	Zn	1078	>32871
			Cu	836	>2609
Hamels et al., 2014 ^a	Ячмень	Рост побега	Zn	947	4487
			Cu	322	1370

^a среднее для нескольких почв

Важность использования в исследовании загрязненных в полевых условиях почв очевидна, однако интерпретация результатов представляет определенные трудности. Во-первых, загрязненные в полевых условиях почвы часто содержат несколько металлов-загрязнителей, что затрудняет выявление отклика конкретного из них на растения или почвенные организмы. Во-вторых, химическая форма, в которой металл сохраняется в почве, также влияет на уровень его токсичности. В третьих, загрязненные в полевых условиях

почвы могут не обеспечивать диапазон загрязнения металлами, необходимый для проведения экотоксикологических оценок (Lillo-Robles et al., 2020). Доступность питательных веществ в почве также может влиять на отклик растений по отношению к металлам. Ранее было показано, что почвенные свойства, содержание металлов в растениях и дождевых червях позволяют оценить порог их токсичности в длительно загрязненных почвах (Bustos et al., 2015; Mondaca et al., 2017).

Еще один подход для оценки загрязненных металлами почв связан с использованием одноразово загрязненной почвы, которая предварительно смешана (в разных пропорциях) с длительно загрязненной. Такой подход получил название «выцветания». Выявлено, что полученный подобным образом ряд загрязнения почвы металлами дает более точные результаты по сравнению с одноразово загрязненными. Кроме того, метод «выцветания» оказался полезным для получения зависимости доза-эффект в почве или ее водном растворе (Hamels et al., 2014; Kolbas et al., 2014; 2018). Для оценки токсичности металлов используют металлосодержащие соединения, имитирующие естественный источник их загрязнения. Так, при добыче полезных ископаемых загрязнение почвы может включать оксиды металлов, сульфиды и карбонаты, которые характеризуются различной скоростью выветривания и растворимостью. Применение этих соединений для внесения в почву вместо сульфатов, нитратов и хлоридов обеспечивает в исследовании, как правило, более реалистичный источник загрязнения. Следует отметить, что внесение оксидов, сульфидов и карбонатов в почву не решает полностью проблему «старения» металлов, однако позволяет довольно объективно оценить пороговые значения их обменных/растворимых форм. Поэтому для оценки «доза-эффект» следует использовать длительно загрязненные металлами почвы, а не исходно чистые.

5.3. Микробный отклик как индикатор токсичности меди в длительно загрязненной металлами почве

Токсичность (или экотоксичность) металлов в почве можно оценить двумя взаимодополняющими методами (ISO 17402, 2008): 1) биологическими (организмы подвергаются воздействию загрязненной почвы) и 2) химическими (общая концентрация металлов в почве). Для нашего исследования выбрана область Вальпараисо (центральная часть Чили), в которой почвы исторически страдали от крупномасштабной добычи полезных ископаемых (Villavicencio et al., 2014). Чили - ведущий мировой производитель меди (Nishiyama, 2005) и добыча этого металла привела к загрязнению сельскохозяйственных

почв, ухудшению сельскохозяйственной продукции и качества окружающей среды (Taría-Gatica et al., 2020). Добыча Cu в Чили сопровождается загрязнением почвы несколькими металлами (цинк, свинец, кадмий, мышьяк), однако наши предыдущие исследования показали, что Cu - единственный металл токсичный для растений (Mondaca et al. ., 2017; Verdejo et al., 2015; 2016) и дождевых червей (Delgadillo et al., 2017) металлом, влияние других - незначительно.

Чувствительность организмов к металлам может различаться. Считают, что чувствительность почвенных микроорганизмов к металлам выше таковой растений (Sauv'e et al., 1998). Поэтому во многих исследованиях микробную реакцию почвы рассматривают в качестве индикатора экотоксичности металлов. Известно также, что содержание Cu в почвах региона Вальпараисо превышает порог их токсичности для микроорганизмов (Santa-Cruz et al., 2021a). Поэтому наше исследование было нацелено на выявление связи между микробным откликом, как показателем экотоксичности металлов, и содержанием Cu в почве.

Район исследования, отбор почвенных образцов, их анализ

В трех исторически загрязненных металлами районах (Catemu, Катему; El Melo'n, Эль-Мелон и Puchuncaví, Пучункави) были отобраны образцы сельскохозяйственных почв (верхний 0-20 см слой, всего 84). В Катему и Эль-Мелон почва была загрязнена металлами от работающих шахт и перерабатывающих заводов (Aguilar et al., 2011), в Пучункави – атмосферными выбросами от медеплавильного завода (Taría-Gatica et al., 2020). В почвенных образцах оценивали три пула Cu: 1) общее содержание - атомно-абсорбционная спектроскопия после обработки азотной и хлорной кислотами, 2) растворимая форма – почва / раствор 0.1 М KNO₃ = 1/2.5, и 3) активность свободного иона Cu²⁺ в 0.1 М KNO₃ - медно-селективным электродом (Rachou et al., 2007). Результаты выражали как показатель pCu²⁺ - является отрицательным логарифмом активности свободных ионов Cu²⁺ почвенном растворе. Измеряли и содержание Zn, As, Pb, Cd в почве.

Содержание микробной биомассы почв определяли методом фумигации-экстракции (ISO 14240-2, 1997), численность почвенных бактерий – прямым подсчетом с использованием эпифлуоресцентного микроскопа и флуоресцентного окрашивания. Для определения численности бактерий применяли краситель DAPI EC50), для их дифференциации на живые и мертвые клетки – сочетание красителей SYTO® 13 и SYTOX® Orange. Нитрификацию в почве измеряли как скорость окисления аммония (ISO 15685, 2012), минерализацию азота - в соответствии с рекомендациями (ISO 14238, 2012). Для

определения физиологического профиля (community level physiological profiles, CLPP) микробного сообщества почвы (50% полной влагоемкости) предварительно инкубировали (4 недели, 20°C). Аликвоту почвенной суспензии помещали в лунки планшета Biolog™ для инкубирования (25°C, 168 ч).

Для оценки взаимосвязи микробных показателей и физико-химических свойств почвы проведена пошаговая множественная линейная регрессия. Между микробными показателями и различными пулами Cu в почве выполнена простая линейная регрессия. Эффективные концентрации (EC) 10, 25 и 50% (EC₁₀, EC₂₅ и EC₅₀) металла (в русскоязычной научной литературе – это доза, вызывающая 10, 25 и 50% угнетения или гибели биологического показателя) были рассчитаны с использованием программы анализа взаимосвязи токсичности (US EPA, 2016). Микробный отклик почвы с наименьшим содержанием Cu рассматривали как контроль (100%).

Металлы в почвах

Исследуемые почвы в районе Пучункави характеризовались более низким значением pH (в среднем 6.3) и содержанием органического вещества (в среднем 2.9%), но высоким - песка (в среднем 83%) по сравнению с таковыми районов Катему и Эль-Мелон (табл. 50). Содержание общей Cu и ее свободного иона (Cu²⁺) в почвах этих трех районов было в среднем примерно одинаковым, а ее растворимой формы – почти в два раза больше в почве Пучункави, чем в Эль-Мелон и Катему. Оказалось также, что в исследуемых нами почвах общее содержание Cu (46-1106 мг кг⁻¹) было выше порога ее 50% токсичности для микроорганизмов (408 мг кг⁻¹), приведенное в работе (Santa-Cruz et al., 2021 a), а общее содержание As и Pb – напротив, ниже (257 и 46850 мг кг⁻¹) (табл. 51). Следовательно, Cu можно считать токсичным металлом для микроорганизмов в исследуемых нами почвах, As и Pb - нет. Кроме того, общее содержание Zn превышала порог его 50% токсичности для микроорганизмов (403 мг кг⁻¹) только для почв района Катему (92-672 мг кг⁻¹). Следует отметить, что информация об эффективных концентрациях Cd для 10 и 50% микробного отклика в антропогенно (длительно) загрязненных почвах отсутствует и их можно рассматривать как прокси. Общая концентрация Cd в исследованных нами почвах (0.43-5.1 мг кг⁻¹) была значительно ниже порога его 10 и даже 50% прокси-токсичности (66 и 237 мг кг⁻¹). Принимая во внимание, что токсичность металлов при их однократном внесении в чистую почву выше, чем при длительном загрязнении (Santa-Cruz et al., 2021 b), то содержание Cd в исследованных нами почвах трех районов также можно считать не

ТОКСИЧНЫМ.

Табл. 50. Физико-химические свойства сельскохозяйственных почв (0-20 см) в районах Эль-Мелон, Катему и Пучункави (Чили). Интервал, в скобках – среднее

Показатель*	Единицы	Эль-Мелон (n=28)	Катему (n=28)	Пучункави (n=28)
pH (KNO ₃)		5.9-7.6 (7.0)	5.9-7.8 (7.3)	5.1-7.2 (6.3)
pCu ²⁺ (KNO ₃)	pM л ⁻¹	8.0-9.9 (9.1)	7.4-10 (9.4)	6.3-9.7 (8.8)
ОВ	%	1.9-10 (4.1)	1.5-7.7 (3.1)	1.1-6.5 (2.9)
Песок		33-89 (47)	29-74 (48)	52-100 (83)
Глина		0-28 (13)	0-20 (8)	0-20 (3)
Ил		11-58 (40)	25-55 (40)	0-35 (12)
Общий Cu	мг кг ⁻¹	75-1106 (272)	117-615 (245)	46-888 (220)
Общий Zn		79-373 (202)	92-672 (192)	79-245 (135)
Общий As		1.9-43 (11)	3.5-60 (19)	10.1-44 (19)
Общий Pb		20-50 (35)	27-220 (45)	19-91 (35)
Общий Cd		1.0-2.1 (1.5)	1.1-5.1 (2.1)	0.4-2.0 (0.9)
Растворимый Cu		0.05-2.3 (0.26)	0.08-1.1 (0.29)	0.13-1.3 (0.50)
Растворимый As		0.005-0.02 (0.005)	0.01-0.08 (0.02)	0.01-0.13 (0.04)

* ОВ, органическое вещество; pCu²⁺, активность ионов Cu²⁺

Табл. 51. Содержание металлов в почве районов Чили (Эль-Мелон, Катему, Пучункави) и их эффективная концентрация (effective concentration, EC_x), вызывающая 10 и 50% микробный отклик (Santa-Cruz et al., 2021 a)

Металл	Содержание, мг кг ⁻¹ (n=84)	EC ₁₀	EC ₅₀
		мг кг ⁻¹	
Cu	46-1106	365	408
Zn	79-672	nd	403
As	1.9-60	35	257
Pb	19-220	nd	46850
Cd *	0.43-5.1	66	237

* одноразовое загрязнение; nd, нет данных

5.3.1. Микробный отклик на содержание разных пулов меди в почвах

Оценена связь разных микробных откликов (биомасса, нитрификация, CLPP) и разных пулов Cu в исследуемых почвах (табл. 52). Оказалось, что коэффициенты детерминации простой регрессии между разными микробными показателями и формами Cu относительно невысокие ($R^2=0.08-0.40$) или даже статистически не значимы. Выявлено, что в почвах района Катему содержание микробной биомассы отрицательно

коррелировало с концентрацией свободного иона Cu ($R^2=0.41$), а в Пучункави - с общей и растворимой формой этого металла ($R^2=0.27-0.40$). Взаимосвязь нитрификации и показателя физиологического профиля микробного сообщества с разными формами Cu в исследуемых почвах оказалась слабой ($R^2=0.16-0.25$) и в основном положительной. На рис. 55 показано изменение микробной биомассы почв района Катему под влиянием активности свободных ионов Cu^{2+} , которые снижают ее величину на 10, 25 и 50% и составляют 2.0, 2.3 и 2.6 $\mu\text{M л}^{-1}$ соответственно.

Табл. 52. Коэффициент детерминации (R^2) простой регрессии между микробным откликом и различными формами меди (Cu) в почвах трех районов Чили

Микробный отклик	Район (n=28)	Пул Cu в почве (мг кг^{-1})		
		общий	растворимый	*pCu2+
Микробная биомасса	Все (n=84)	ns	ns	0.08 (-)
	Эль-Мелон	ns	ns	ns
	Катему	ns	0.25 (+)	0.41(-)
	Пучункави	0.40 (-)	0.27 (-)	ns
Нитрификация	Все	ns	ns	0.12 (-)
	Эль-Мелон	ns	ns	ns
	Катему	0.16 (+)	0.29 (+)	0.18 (-)
	Пучункави	0.19 (+)	ns	ns
Физиологический профиль	Эль-Мелон	ns	ns	ns
	Катему	ns	ns	ns
	Пучункави	ns	ns	ns
	Эль-Мелон	0.25 (+)	ns	ns

* pCu²⁺, -log активности свободного Cu^{2+} ; (+) указывает на стимулирующее влияние Cu на микробный отклик; (-) - токсичное влияние; ns, статистически не значимо

В почвах района Пучункави микробная биомасса служила предиктором содержания общей и растворимой формы Cu (рис. 56). Очевидно, что в длительно загрязненных Cu почвах микробная биомасса может определяться разными пулами этого металла. Так, в суглинистой почве с почти нейтральным значением pH (7.3) содержание микробной биомассы является удовлетворительным предиктором активности свободного иона Cu^{2+} , а в песчаных (pH 6.3) - общей и растворимой форм Cu. Следовательно, содержание микробной биомассы как микробный отклик на загрязнение почвы Cu может варьировать в зависимости от ее физико-химических свойств. Так показано, что отклик почвенного микробного сообщества на загрязнение металлами различался для лесной и пастбищной почвы

(Stefanowicz et al, 2009; 2010). Кроме того, считают, что микроорганизмы более чувствительны к металлам по сравнению с растениями (Sauv'e et al., 1998). В нашем исследовании эффективная концентрация Cu для снижения 10, 25 и 50% микробной биомассы в почвах района Пучункави оказался меньше таковой для растений (табл. 53). Другими словами, содержание растворимой Cu в почве, снижающей на 10, 25 и 50% микробную биомассу, оказалась почти в два раза меньше таковой для растений.

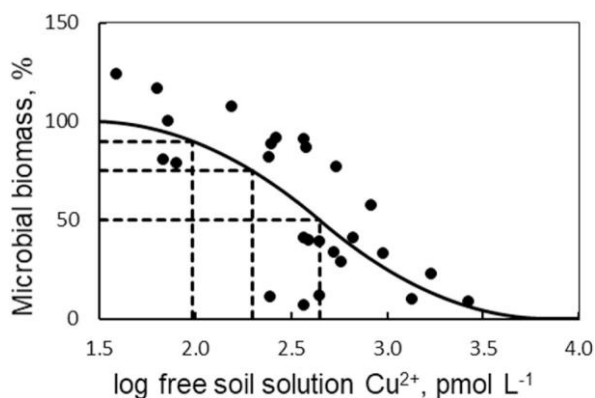


Рис. 55. Изменение микробной биомассы (% контроля) и активности свободного иона Cu^{2+} в почвах (0-20 см, n=28, район Катему). EC_{10} , EC_{25} и EC_{50} = 2.0, 2.3 и 2.6 pmol L^{-1} соответственно обозначено прерывистыми линиями

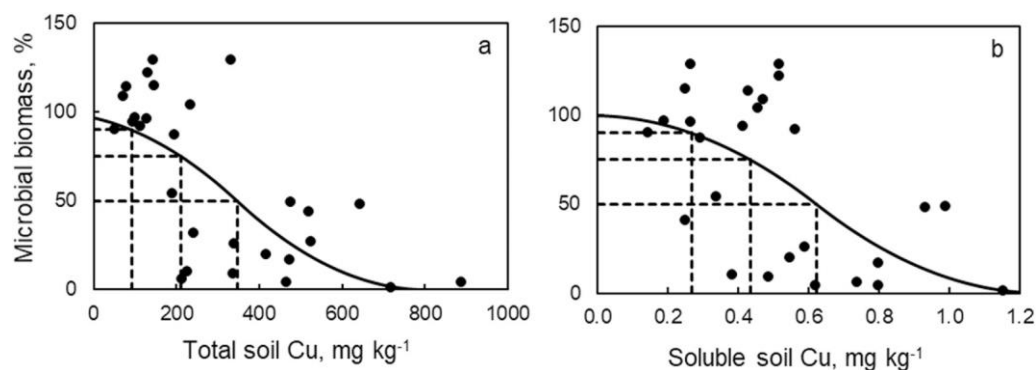


Рис. 56. Изменение микробной биомассы (% контроля) почвы (0-20 см, n=28, район Пучункави) и содержания общего (а) и растворимого (б) содержания меди (Cu). EC_{10} , EC_{25} и EC_{50} = 92, 212 и 346 mg kg^{-1} ; 0.27, 0.43 и 0.62 mg kg^{-1} соответственно обозначено прерывистыми линиями

Во многих исследованиях показано, что микробные свойства почвы являются

чувствительными индикаторами токсичности металлов, однако микробный отклик в большей степени зависит от почвенных физико-химических показателей (грансостав, pH, органическое вещество), но в меньшей - от их содержания (табл. 54). Исследователи связывают это с относительным увеличением грибов в почве (Dai et al., 2004), адаптацией почвенных микроорганизмов к металлам (Brandt et al., 2010; Smolders et al., 2003) и «искажающим» влиянием почвенных физико-химических свойств (например, pH) на отклик микроорганизмов (Niemeier et al., 2012). К тому же, низкое содержание потенциально токсичных металлов в почве или других субстратах могут оказывать и стимулирующее влияние на микроорганизмы (Neaman et al., 2012).

Табл. 53. Эффективная концентрация (ЕС) общего содержания меди (Cu) и ее растворимой формы в почвах района Пучункави, снижающая на 10, 25 и 50% (ЕС₁₀, ЕС₂₅ и ЕС₅₀) почвенную микробную биомассу (настоящее исследование) и рост растений (Lillo-Robles et al., 2020). Значения в скобках соответствуют 95% доверительному интервалу (ns, статистически не значимо)

Отклик	Общая Cu, мг кг ⁻¹			Растворимая Cu, мг кг ⁻¹		
	ЕС ₁₀	ЕС ₂₅	ЕС ₅₀	ЕС ₁₀	ЕС ₂₅	ЕС ₅₀
Микробная биомасса	92 (-85-270)	212 (101-323)	346 (248-445)	0.27 (-0.03-0.57)	0.43 (0.26-0.61)	0.62 (0.46-0.78)
Растения	ns	ns	ns	0.57	0.93	1.3

Итак, исследование сельскохозяйственных почв трех районов Чили, длительно время загрязненных металлами в результате добычи Cu, свидетельствует, что микробный отклик (биомасса, нитрификация, физиологический профиль) не всегда является надежным индикатором их токсичности. Отклик микробной биомассы в глинистых почвах богатых органическим веществом и нейтральным pH (районы Катему и Эль-Мелон) определялся содержанием свободного иона Cu²⁺, а в бедных органикой песчаных почвах и кислым pH (район Пучункави) – общим содержанием Cu и ее растворимой формой.

Табл. 54. Микробный отклик как индикатор влияния металлов в почвах (только для промышленно загрязненных) (Neaman et al., 2020; Santa-Cruz et al., 2021 b).

Микробный отклик	Влияние металла (с увеличением его концентрации) на микробный отклик		Влияние свойства почвы на микробный отклик (не металла)
	Увеличение	Снижение	
Биомасса, численность клеток	Bölter et al., 2006; Dai et al., 2004; Giller et al., 1998; Liu et al., 2012; Muhlbachova et al., 2015	Bhattacharyya et al., 2008; Brookes, McGrath, 1984; Brookes et al., 1986; Li et al., 2015; Niemeyer et al., 2012; Zhang et al., 2010; Chen et al., 2014; Zhao et al., 2020; Muhlbachova et al., 2015; Marzaioli et al., 2010; Ray et al., 2017; Niemeyer et al., 2012; Li et al., 2009; Vásquez-Murrieta et al., 2006; Liao, Xie, 2007; Yao et al., 2003	Lawlor et al., 2000; Ellis et al., 2002; Ellis et al., 2003; Gil-Sotres et al., 2005; Hargreaves et al., 2003; Vig et al., 2003; Deng et al., 2015; Liu et al., 2012; Jiang et al., 2020; Stajkovic-Srbinovic et al., 2018; Niemeyer et al., 2012
Минерализация N	Smolders et al., 2003a; Li et al., 2009	Dai et al., 2004; Marzaioli et al., 2010; Zhang et al., 2010; Baath, 1989	Vásquez-Murrieta et al., 2006; Moya et al., 2017
Нитрификация	Smolders et al., 2003a; 2004; Niemeyer et al., 2012	Cela, Sumner, 2002a, b; 2003; Liu et al., 2018; Li et al., 2009	Sauve et al., 1999; Moya et al., 2017; Smolders et al., 2004; Ruyters et al., 2013; Niemeyer et al., 2012; Oorts et al., 2006
Физиологический профиль (CLPP)	Lawlor et al., 2000; Stefanowicz et al., 2009; 2010 – луговая почва; Viti et al., 2008; Brandt et al., 2010	Ellis et al., 2002; Yao et al., 2003; Liao, Xie, 2007	Bååth et al., 1998; Stefanowicz et al., 2009; 2010 – лесная почва; Pennanen, 2001; Stajkovic-Srbinovic et al., 2018

Глава 6. Экологическая оценка методов снижения фитотоксичности металлов в почве

6.1. Снижение фитотоксичности загрязненной медью почвы цинком

Добыча полезных ископаемых и применение сточных вод может способствовать загрязнению почв, в том числе и сельскохозяйственных, тяжелыми металлами (Eissa, Negim, 2018; Prudnikova et al., 2020). Цинк (Zn) и медь (Cu) являются важными элементами для растений, однако могут проявлять фитотоксичность при высоких концентрациях ($\sim 1-5 \times 10^2$ мг кг⁻¹) в почве (Long et al., 2003; Xu et al., 2006). Кадмий (Cd) не является важным элементом для роста растений, он токсичен для них даже в низких ($\sim 1-5 \times 10^1$ мг кг⁻¹) концентрациях (Liu et al., 2009). Биодоступность металлов почвы растениям зависит от ее физико-химических свойств, например pH (Kumpiene et al., 2017; McBride et al., 1997). Поэтому важно изучить перенос металлов из загрязненных сельскохозяйственных почв в растения и оценить их конкуренцию при поглощении растениями.

Показано, что в системе почва-растение (внесен осадок сточных вод) перенос Zn и Cd в растения различался, при этом их взаимодействие не оценивалось (Green et al., 2003; 2006; Green, Tibbett, 2008). Механизм взаимодействия Zn-Cd изучен в гидропонных системах и на незагрязненных почвах с внесением этих металлов (De Oliveira, Tibbett, 2018; Sarwar et al., 2010; Zhou et al., 2019). Ранее было показано, что в гидропонной системе и в загрязненной металлами почве (длительно и одноразово) токсичность этих металлов существенно различается (Neaman et al., 2020 a). Так, в гидропонной системе Zn (как Zn²⁺) может ингибировать поглощение Cd корнями растений (Dong et al., 2019; Gao et al., 2020). Показано, что внекорневая подкормка растений Zn может ограничивать перенос Cd культурам риса и пшеницы (Javed et al., 2016; Wang et al., 2018). «Способность» Zn снижать перенос Cd из почвы в растения может быть «распространен» и на другие двухвалентные металлы, например Cu. Однако способность Zn снижать токсичность Cu для растений, выращенных на загрязненных Cu почвах, до сих пор почти не изучена. Роль Zn в снижении фитотоксичности Cu показана только для водных систем. Так, выявлено, что токсичность Cu для водной ряски может быть снижена за счет внесения Zn (Dirilgen, Inel, 1994; Upadhyay, Panda, 2010). Кроме того показано, что Zn в гидропонных системах снижал токсичность Cu для салата (Le et al., 2013; Liu et al., 2014 a; Versieren et al., 2014).

Выявлено также, что увеличение биомассы побегов фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris* L.) на загрязненной Cu почве хорошо объясняется отношением Cu/Zn (Stowhas et al., 2018). К тому же, в этом эксперименте активность процесса азотфиксации возрастала со

снижением отношения Cu/Zn в почве, что позволяет предположить ослабляющее влияние Zn на токсичность Cu для фиксирующих азот микроорганизмов. Этот факт свидетельствует о потенциальной важности Zn в снижении токсичности Cu для почв. Наше исследование было нацелено на изучение влияния Zn на токсичность Cu в сельскохозяйственных почвах для выращивания салата (*Lactuca sativa L.*) и овса (*Avena sativa L.*).

Объекты и методы исследования

Отобраны образцы сельскохозяйственных почв (верхний слой 0–20 см), затронутых влиянием горнодобывающей промышленностью Чили. Почвы бассейна реки Аконкагуа (n=27) загрязнены Cu и Zn диффузно (Aguilar et al., 2011; Delgadillo et al., 2017; Verdejo et al., 2015), а долины Пучункави (n=21) - точно (González et al., 2014 a; Tapia-Gatica et al., 2020). Почвенные образцы высушивали (40°C, 48 ч), просеивали через сито 2 мм и гомогенизировали.

Гранулометрический состав почвы, содержание органического вещества (ОВ), азота (N), фосфора (P), калия (K) и значение pH оценены и стандартными методами (Sheldrick, Wang, 1993; Sparks et al., 1996). Общее содержание металлов определяли атомно-абсорбционной спектроскопией после сжигания почвы в кипящей азотной кислоте с последующим добавлением хлорной кислоты (Maxwell, 1968). Эталонный (сертифицированный) материал (PACS-2) получен от Национального исследовательского совета Канады, который также подвергся указанной выше обработке. Экспериментальные значения отличались от сертифицированных не более чем 10%. Содержание растворимых форм Cu, Zn, Pb и As определяли в 0.1 М растворе KNO₃ и измеряли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (Stuckey et al., 2008). Активность свободного Cu²⁺ (отрицательный логарифм активности) измеряли в 0.1 М экстракте KNO₃ с использованием ионоселективного электрода Cu²⁺ (Rachou et al., 2007 a).

Для оценки токсичности металлов использовали растения салата (*Lactuca sativa L.*) и овса (*Avena sativa L.*), рекомендованные для биооценки качества почвы (ISO 11269-2, 2005; ISO 22030, 2005; OECD 208, 2006). Рост салата оценивали на 27-ми отобранных почвенных образцах, физико-химические показатели которых приведены в табл. 55. Каждый из почвенных образцов помещали в 4-е контейнера (повторности), которые инкубировали в камере [освещение 16 ч, 30000±1000 люкс, активность фотосинтетической радиации 366±13 μМ м⁻² с⁻¹), относительная влажность 50±5% (день) и 70±5% (ночь), 25±1°C (день) и 20±1°C (ночь)]. В каждый контейнер помещали по 10 семян салата, после их прорастания (через 7

суток) оставляли только 5. Рост салата продолжался 21 сутки, затем измеряли длину его проростков, которые далее срезали и высушивали для определения их веса (70°C, 48 ч).

Рост овса оценивали на 21-ом образце почвы, свойства которых приведены в табл. 56. Каждый почвенный образец помещали в контейнеры (4 повторности), высевали семена и помещали в теплицу с естественным освещением (в среднем 18±8°C, относительная влажность 80±13%). Длину проростков овса оценивали через 62 суток.

Для оценки связи ростовой характеристики растений и физико-химических свойств почвы применяли простой и множественный регрессионные анализы. Статистический анализ выполнен с использованием Minitab 17 Statistical Software (2010). Эффективные концентрации (EC_x) металлов рассчитывали с помощью программы (Toxicity Relationship Analysis Program, TRAP, version 1.22, US EPA, 2013). Рисунки в 3D формате выполнены с использованием SYSTAT for Windows 13.1.

Табл. 55. Физико-химические показатели сельскохозяйственных почв (0-20 см, n=27, Чили, бассейн р. Аконкагуа) для выращивания салата

Показатель*	Форма	Единицы измерения	Среднее ± с.о.	Интервал
pH (KNO ₃)			7.0±0.5	5.7–7.6
pCu ²⁺ (KNO ₃)		pM л ⁻¹	8.6±0.7	6.8–9.8
ОВ		%	3.1±1.3	0.7–5.8
Песок			54±21	21–95
Глина			18±9	5–37
Ил			28±13	0–44
N	Доступная	мг кг ⁻¹	33±26	4–134
P			48±35	8–123
K			302±250	78–1143
Cu			418±285	82–1295
As	Общая		20±9	7–41
Zn			160±59	86–345
Pb			46±17	25–97
Cu			0.22±0.17	0.04–0.71
As	Растворимая	мг л ⁻¹	0.04±0.05	0.002–0.18
Zn			N/A	<0.005–1.38
Pb			N/A	N/A

* pCu²⁺, отрицательный логарифм активности свободного иона Cu²⁺ в растворе; ОВ, органическое вещество почвы; N/A, нет данных

Табл. 56. Физико-химические показатели сельскохозяйственных почв (0-20 см, n=21, Чили, долина Пучункави) для выращивания овса

Показатель*	Форма	Единицы измерения	Среднее ± с.о.	Интервал
pH (KNO ₃)			7.1±0.5	5.7–7.6
pCu ²⁺ (KNO ₃)		рМ л ⁻¹	8.6±0.8	6.8–9.8
ОВ		%	3.1±1.4	0.7–5.8
Песок			55±23	21–95
Глина			17±10	5–37
Ил			28±14	0–43
N	Доступная	мг кг ⁻¹	30±18	4–76
P			46±37	8–123
K			285±251	78–1143
Cu	Общая		439±287	82–1295
As			21±9	7–41
Zn			155±59	86–345
Pb			46±14	25–88
Cu	Растворимая	мг л ⁻¹	0.21±0.15	0.04–0.56
As			0.04±0.05	0.002–0.18
Zn			N/A	<0.005–1.38
Pb			N/A	N/A

* pCu²⁺, отрицательный логарифм активности свободного иона Cu²⁺ в растворе; ОВ, органическое вещество почвы; N/A, нет данных

6.1.1. Цинк как фактор снижения фитотоксичности загрязненных металлами почв *Салат* (*Lactuca sativa* L.)

Выявлено, что содержание Cu в побегах салата зависело от общего содержания этого металла в почве и почвенного ОВ (уравнение регрессии 1), причем, высокое содержание ОВ в почве обеспечивает меньшее накопление Cu в салате.

$$\text{Содержание Cu в побегах} = 6.77 + 0.018 \text{ общее Cu} - 1.50 \text{ ОВ} \quad (R^2=0.56, p < 0.001), \quad (1)$$

где Cu, мг кг⁻¹ почвы, ОВ, органическое вещество почвы, %.

В других работах показано, что поступление элементов из твердой фазы почвы в почвенный раствор снижается с увеличением содержания почвенного ОВ (Rachou et al., 2007 b). Следовательно, фитодоступность почвы для салата объясняется поступлением Cu из твердой фазы в почвенный раствор. Кроме того, оказалось, что значение pH, содержание растворимых форм Cu и Zn, а также свободного иона Cu²⁺ не оказывали существенного влияния на рост этого растения.

Оказалось, что рост растения (длина побегов салата) хорошо объясняется общим

содержанием Cu и Zn в почве ($p < 0.05$) (рис. 57 а). Выявлено, что общее содержание Cu в почве оказывает на растение отрицательное (токсичное) влияние, а общее содержание Zn - положительное (защитное). Эту взаимосвязь можно описать уравнением 2:

$$\text{Длина побега салата (см)} = 8.0 - 0.005 \text{ общее Cu} + 0.02 \text{ общее Zn} (R^2=0.45, p < 0.001), \quad (2)$$

где Cu и Zn, мг кг⁻¹ почвы.

Следует отметить, что взаимосвязь между общим содержанием Cu и Zn в почве не значима ($p > 0.05$), указывая на их независимость. Оказалось также, что вес проростков салата, в отличие от длины его побегов, не был чувствительной переменной для содержания этих металлов в почве.

Овес (*Avena sativa* L.)

Длина и вес проростков овса с увеличением общего содержания Cu в почвах снижалась, а с увеличением общего содержания Zn – напротив, возрастали (рис. 57 в, с). Более того, увеличение отношения Cu/Zn (общее содержание) в почве значительно снижало длину побегов овса и их массу в соответствии с уравнениями регрессии 3 и 4.

$$\text{Длина побега овса (см)} = 70503 - 18180 \text{ Cu / Zn} (R^2=0.56, p < 0.0002) \quad (3)$$

$$\text{Масса побега овса (г)} = 144852 - 12340 \text{ Cu / Zn} (R^2=0.54, p < 0.0002) \quad (4),$$

где Cu и Zn, мг кг⁻¹.

Проведенные эксперименты с растениями на загрязненной металлами почве свидетельствуют, что наличие Zn в почве снижало фитотоксичность Cu. Известно также, что Zn характеризуется меньшей фитотоксичностью по сравнению с Cu (Cheung et al., 1989; Pillay et al., 1994; Ebbs, Kochian, 1997; Kinraide et al., 2004). Показано, что Cu подобно Cd может нарушать активность антиоксидантных ферментов в растениях, что приводит к избытку реакционных форм кислорода (например, H₂O₂) и окислительному повреждению липидов (Milone et al., 2003). В ряде работ продемонстрирована способность Zn снижать фитотоксичность Cd (Venkatachalam et al., 2017; Milone et al., 2003; Hassan et al., 2005; Zhao et al., 2011). Показано, что в почве с Cd или Cu наличие Zn может защищать липиды растений от окислительной дегградации и увеличивать биосинтез антиоксидантных ферментов (Сакмак, 2000; Aravind, Prasad, 2003; Upadhyay, Panda, 2010). Кроме того доказано, что Zn может способствовать выработке фотосинтетического пигмента, а значит - росту растений (Upadhyay, Panda, 2010).

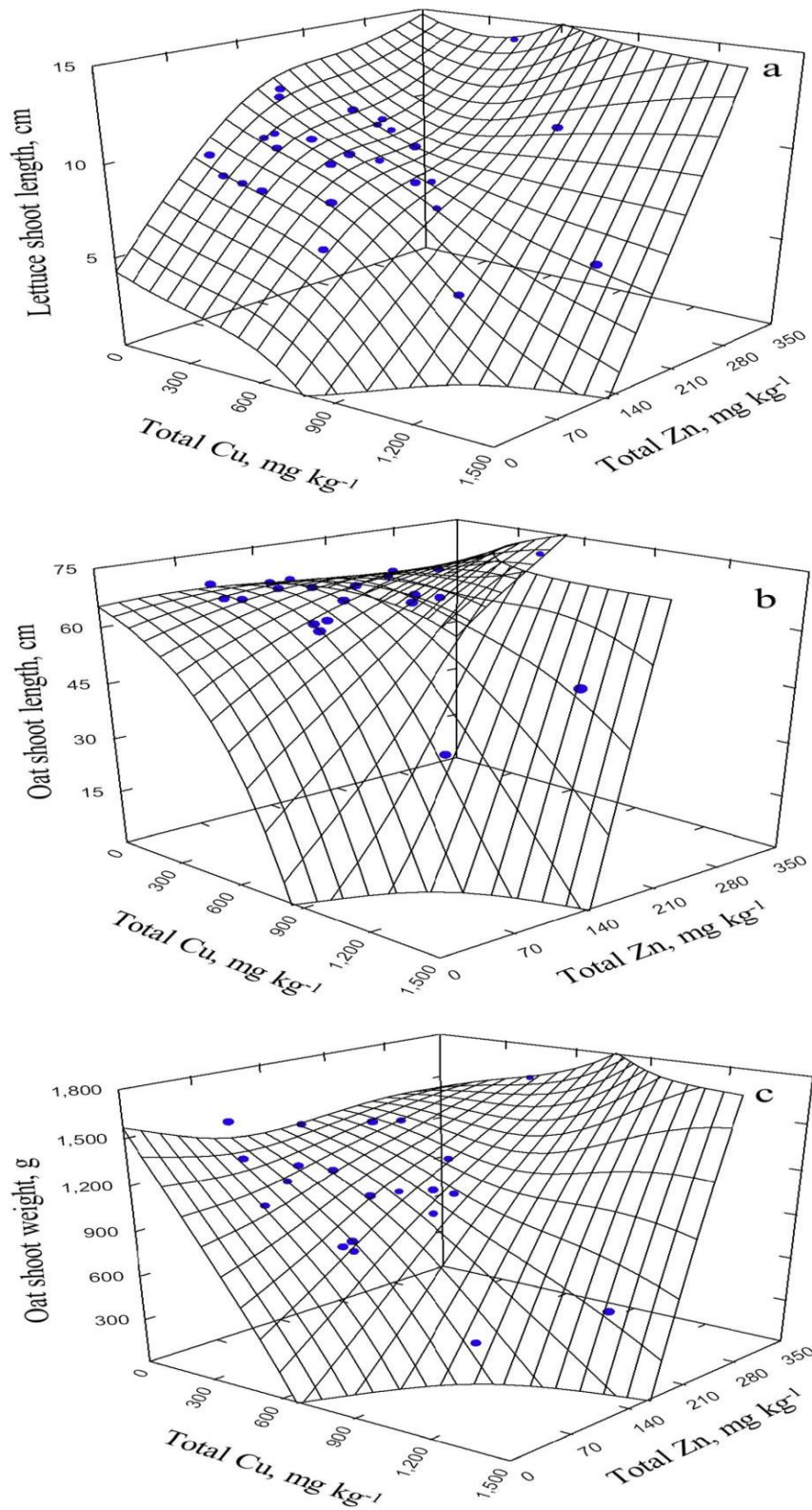


Рис. 57. Длина побега салата (а) и овса (б), вес побега овса (с) как функция общего содержания Cu и Zn в почве (изображение получено сглаживанием взвешиванного расстояния методом наименьших квадратов)

Эффективность Zn^{2+} в ингибировании активности и токсичности Cu^{2+} в растениях может быть объяснена их кислотностью согласно классификации (Lewis, 1923). Металлы одной группы кислотности, такие как Cu^{2+} и Zn^{2+} , могут конкурировать за одни функциональные группы биологических мембран или белков (Tomasik et al., 1995). Поэтому наличие Zn^{2+} ингибирует поглощение растениями избыточного количества Cu^{2+} (Montvydiene, Marciulioniene 2007). Было показано, что Zn^{2+} снижал токсичность Cu^{2+} для корней ячменя, выращенного в забуференном питательном растворе (Versieren et al., 2014).

Рост побегов салата в наших экспериментах снижался с увеличением отношения Cu/Zn в почве (рис. 58 а). Эффективная концентрация для отношения Cu/Zn , снижающая на 50% рост побегов салата (EC_{50}), составила 7.0 (табл. 57). Для длины и массы проростков овса значения EC_{50} были примерно равны и соответствовали таковым роста побегов салата. Масса побегов овса характеризовалась более низким значением EC_{25} (~4), чем таковое для длины его проростков (~5), что может свидетельствовать о большем отклике фитотоксичности овса на молярное соотношение Cu/Zn в почве (рис. 58 в, с; табл. 57). Полученные в этом исследовании значения EC_{50} для отношения Cu/Zn были выше таковых для симбиотической фиксации азота ($EC_{50}=1.0$) в изученных почвах (Stowhas et al., 2018). Следовательно, испытываемые растения (салат и овес) оказались более устойчивы к Cu , чем бактерии, что согласуется с предыдущими данными о том, что почвенные микроорганизмы более чувствительны к металлам, чем растения или животные (Giller et al., 1999; Sauvé et al., 1998).

Таким образом, для промышленно загрязненных Cu почв показана способность Zn снижать их фитотоксичность.

Табл. 57. Эффективная концентрация молярного отношения ионов Cu/Zn (EC_{10} , EC_{25} , и EC_{50}), вызывающая 10, 25 и 50% угнетение растений (% контроля; среднее, в скобках 95% доверительный интервал)

Отклик растения	EC_{10}	EC_{25}	EC_{50}
Проростки салата (см)	3.3 (1.8–4.8)	5.0 (3.9–6.2)	7.0 (5.2–8.8)
Проростки овса (см)	5.0 (3.9–6.0)	6.5 (5.7–7.4)	8.3 (6.8–9.9)
Проростки овса (мг)	2.9 (1.5–4.2)	4.3 (3.4–5.2)	5.9 (4.8–6.9)

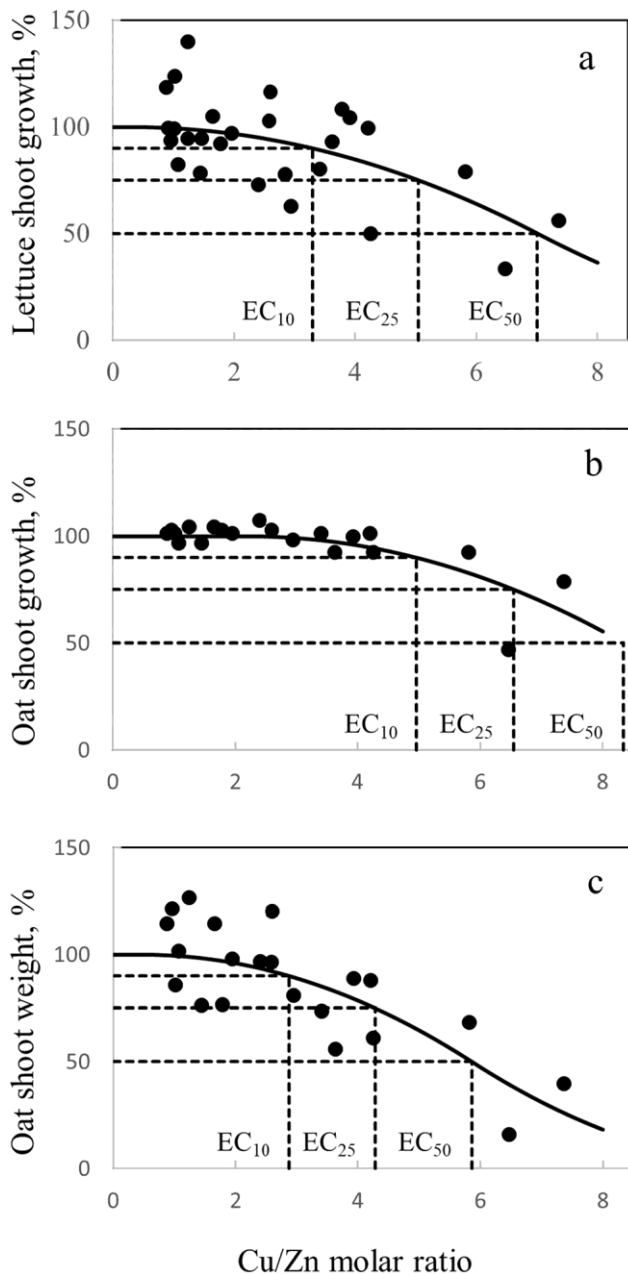


Рис. 58. Длина проростков салата (а) и овса (b), вес проростков овса (с) по отношению к контролю (%) как функция молярного отношения ионов Cu/Zn в почве. Для подбора данных использовали пороговый сигмовидный регрессионный анализ (Toxicity Relationship Analysis Program, US Environmental Protection Agency)

6.2. Экологическая оценка внесения доломитовой муки и соединений железа для снижения фитотоксичности загрязненных металлами почв

Экологические проблемы, связанные с долгосрочной эксплуатацией заводов по выплавке цветных металлов, вызывают глобальную озабоченность (Ettler, 2016). Известно, что подкисление почвы, вызванное выбросами плавильных заводов, увеличивает

растворимость и подвижность металлов, что приводит к повышению их токсичности в почве (Ginocchio 2000; Korkina, Vorobeichik, 2021). Следует обратить внимание, что «металлы» или «потенциально токсичные металлы» ранее называли «тяжелыми металлами», однако международный союз теоретической и прикладной химии не рекомендует в настоящее время использовать для металлов термин «тяжелые» (Duffus, 2002).

Загрязненные почвы вблизи заводов по выплавке цветных металлов могут быть в определенной степени вторичными источниками загрязнения экосистем (Luo et al., 2014). Почвы этой территории теряют способность связывать загрязняющие металлы и, тем самым, становятся неконтролируемыми источниками загрязнения и воздуха, и воды. Одним из способов регулирования подвижности металлов в почве является внесение различных добавок для снижения их содержания в почвенном растворе. Такой подход может и не удалять металлы из почвы, однако способен перевести их в менее растворимые формы. Ключевым критерием оценки успешности иммобилизации металлов в почве является снижение их токсического действия на растения и почвенные организмы (Mahar et al., 2016; Lwin et al., 2018).

Для снижения фитодоступности металлов в кислых загрязненных почвах применяют известь (Pardo et al., 2018), которая посредством осаждения или соосаждения металлов образует твердую фазу, а также способствует адсорбции металлов частицами почвы (Ma et al., 2006). Так, для восстановления растительного покрова вблизи Cu/Ni завода (Кольский полуостров, Россия) в почву вносили известь, доза которой составляла 2 т га^{-1} (Ганичева и др., 2004). Однако наши предварительные эксперименты показали, что такого количества извести было недостаточно для достижения значимого снижения фитотоксичности металлов в почве этого участка (Tarasova et al., 2020; Neaman et al., 2021). В частности, растения на такой почве проявляли признаки фитотоксичности, что и позволило предположить необходимость дальнейших экспериментов, в том числе и с внесением разных добавок к извести.

Ранее показано, что внесение в почву соединений на основе Fe и/или Mn оказалась эффективным способом иммобилизации металлов и металлоидов в загрязненных почвах (Komarek et al., 2013). Так, оксид железа характеризуется высокой адсорбционной способностью по отношению потенциально токсичным металлам (Cu, Zn, Pb, Cd) и металлоидам (например, As) (Neaman et al., 2004; 2008). Еще одним эффективным способом снижения фитотоксичности почвы является применение «прекурсоров» оксида железа, полученных из железного порошка (Kumpiene et al., 2019). По мере того, как эти частицы

нуль-валентного железа подвергаются коррозии в почве, они образуют его оксиды и гидроксиды: зеленая ржавчина, магнетит, ферригидрит, гематит и гетит (Tiberg et al., 2016).

Наше исследование было основано на гипотезе о том, что внесение добавок на основе Fe и/или Mn в почву может повысить эффективность извести и стимулировать рост растений вблизи заводов по выплавке цветных металлов. Цель исследования сфокусирована на влиянии различных комбинаций добавок на основе Fe и/или Mn на рост растений в почвах, подвергшихся длительному воздействию выбросов завода цветных металлов. Эти добавки были предварительно протестированы в лабораторных условиях (Tarasova et al., 2020; Neaman et al., 2021).

Объекты и методы исследования

Торфяная эвтрофная почва, Dystric Rheic Hemic Histosol (Toxic), отобрана из верхнего 0-5 см слоя на промышленном пустыре (67°55'70" с.ш. / 32°51'50" в.д.) в 0.7 км от медно-никелевого (Cu/Ni) плавильного завода (г. Мончегорск, Мурманская обл., подзона северной тайги; рис. 59) (Slukovskaya et al., 2021). Эту почву мы позиционировали как «Cu/Ni завод» или «мончегорская площадка». Образцы отбирали из 10-ти равноудаленных точек участка, площадью 400 м², затем готовили смешанный образец, подсушивали его на воздухе при 20±2°C и просеивали через сито с ячейками 1.25 мм.

В пихтово-еловом лесу (*Abies sibirica* и *Picea obovata*) в 1-3 км от медеплавильного завода (56°51'0,8" с.ш. / 59°54'25,6" в.д.) близ г. Ревда (Свердловская обл., подзона южной тайги; рис. 59) отбирали образцы лесной подстилки. Этот объект мы позиционировали далее как «медный завод» или «ревдинская площадка». Почвы на пробных площадях классифицируются как Albic Retisols (токсичные), Stagnic Retisols (токсичные) и Skeletic Stagnic Retisols (токсичные) (Воробейчик, Кайгородова, 2017). Лесную подстилку отбирали на 9-ти пробных площадках (25x25 м²), в каждой из них – по 10 случайных точек (Dulya et al., 2019; Dubrovina et al., 2021). Мощность подстилки составляла ~15 см (pH 5.3). Образцы лесной подстилки сушили на воздухе при комнатной температуре, гомогенизировали, грубые включения (шишки хвойных деревьев, ветки) удаляли вручную.

В экспериментах использовали и незагрязненный металлами эвтрофный торф (pH 4.0, марка «Пельгорское», Россия). Внесение доломитовой муки в торф (10% массы) повышало его pH до 6.2±0.09. Применяли коммерческую доломитовую муку (марка БХЗ, Россия). В качестве добавок на основе железа использовали коммерчески доступный железный порошок (размер <100 мкм) с низким содержанием смеси Mn, Ni и Cu (0.03%, 0.02% и 0.003%

соответственно) и железомарганцевые конкреции (~24% Fe₂O₃ и ~14% MnO), компания «Олкат» (Россия), добыты из Финского залива. Промышленная добыча этих конкреций с морских мелководий и их переработка описаны в работе (Zhamoïda et al., 2017). В минералогическом составе этих конкреций (рентгеноструктурный анализ, дифрактометр PANalytical X'Pert Pro) преобладает гетит (FeOOH) и бернессит (MnO₂·nH₂O) с кварцем, мусковитом и альбитом (Vojtěch, Ettler, личное сообщение, неопубликованные данные). Конкреции растирали в ступке (после измельчения этот материал позиционировали как «оксиды Fe-Mn») и вносили в исследуемые почвы.



Рис. 59. Географическое положение исследуемых участков: медно-никелевый комбинат близ г. Мончегорск (Мурманская обл.), медеплавильный завод близ г. Ревда (Свердловская обл.)

Предварительные эксперименты: доломитовая мука и соединения железа для внесения в почву

Считают, что увеличение рН почвы (>7) способствует снижению поглощения металлов и особенно их низких концентраций (Slukovskaya et al., 2018 a, b). Показано, например, что райграс растет лучше в слегка кислой почве (Spurway, 1941). Поэтому был проведен предварительный эксперимент для определения доз (количества) вносимой в почву

доломитовой муки. В торфяную почву (исходное значение рН 4.6) вносили 5% (рН 6.5) и 20% (рН 7.4) доломитовой муки. Выявлено, что чрезмерное известкование почвы (20% муки) угнетало рост растений (рис. 60). Поэтому в дальнейшем доза доломитовой муки в почве составляла 5%.

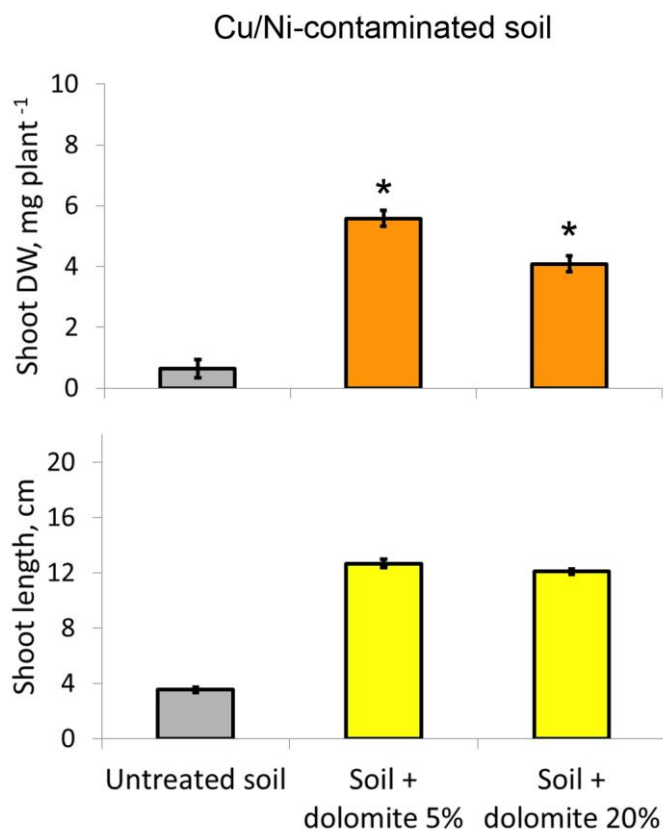


Рис. 60. Влияние разных доз доломитовой муки (5% и 20% веса почвы) на сухой вес (dry weight, DW) и длину (length) побегов райграса на загрязненной Cu/Ni торфяной почве (Histosol, Мончегорск). Среднее \pm с.о. (n=4). Почва без внесения доломитовой муки (Untreated). *, статистически значимое различие между дозой добавки и откликом растения ($p < 0.05$). Во все варианты эксперимента добавлено универсальное удобрение (0.4 г кг^{-1} субстрата)

Кроме того, показано, что высокое содержание доломитовой муки в почве снижало содержание Ni, Zn и Cd в листьях райграса, но увеличивало - Cu и Co (табл. 58). Следовательно, известкование почвы не снижало поглощения Cu и Co райграсом, что согласуется с результатами других исследований, в которых повышенная растворимость Cu в щелочных почвах связана с высоким содержанием растворенного органического углерода (Mondaca et al., 2015).

Табл. 58. Содержание металлов в листьях райграса с внесением разных доз доломитовой муки (5 и 20%) в торфяную почву (Мончегорск, Histosol). * значимое различие, $p < 0.01$, для разной обработки

Металл	Содержание в растениях, мг кг ⁻¹	
	5%	20%
Cd	1.1±0.06*	0.62±0.12
Co	7.3±0.46	10±0.87*
Cu	47±17	130±7.5*
Ni	92±5.4*	74±4.3
Zn	149±7.4*	98±7.4

Дозы внесения Fe-Mn-окислов и железной пудры в торфяную почву и лесную подстилку выбраны на основе предыдущих исследований (Goecke et al., 2011). Варианты обработки почвы следующие: **0** – необработанная (контроль); внесение: **1** - доломит (5%); **2** - доломит (5%) + окислы Fe-Mn (0.5%); **3** – доломит (5%) + окислы Fe-Mn (1%); **4** - доломит (5%) + железная пудра (0.5%); **5** - доломит (5%) + железная пудра (1%).

Во все варианты обработки почвы и подстилки вносили универсальное удобрение (марка «Фертика», Россия) для злаков (04 г кг⁻¹ субстрата) согласно рекомендациям производителя. Состав удобрения (%): NH₄-N 6.6, NO₃-N 4.4, P₂O₅ 12, K₂O 26, MgO 0.4, S 0.7, Ca 0.55, Mn 0.16, Cu 0.08, B 0.09, Fe 0.16, Zn 0.09, Mo 0.008. Все варианты экспериментов инкубировали при комнатной температуре (20-25°C) в течение месяца с еженедельным увлажнением.

Химический анализ почвы и растений

Общее содержание металлов в почве (торфяная, лесная подстилка) и коммерческом торфе определяли с использованием ICP-OES (Agilent, model 5110) после ее микроволнового сжигания в смеси концентрированных HNO₃ и H₂O₂. В анализе использовали и стандарты референсных материалов (Krasnozern и Chernozern, получены от компании Ecolan, Россия). Содержание металлов в исследуемых субстратах составляло 100±20% их сертифицированных значений.

Содержание обменных форм Ca, Mg, Cu, Ni, Zn, Mn, Co и Cd в почве разных вариантов обработок были также определены с помощью ICP-OES в растворе 0.01 М KNO₃ (почва/раствор = 1/25). Полученную почвенную суспензию перемешивали на шейкере 60 минут, а затем фильтровали через беззольный бумажный фильтр. Известно, что раствор 0.01 М KNO₃ широко применяют для определения обменных форм металлов в почвах (Almas et al., 2000; Moreno-Caselles et al., 2000; Luo et al., 2006; Perez-Esteban et al., 2013). Для этих

целей используют и химически более агрессивные растворы, например буфер ацетата аммония, 0.1 N HNO₃ (Slukovskaya et al., 2020), однако менее агрессивные нейтральные соли - предпочтительнее (Kabata-Pendias, 2004; McBride et al., 2009; Altimira et al., 2012).

Значение pH почвы измеряли в почвенной суспензии с 0.01 M KNO₃ раствором (почва/раствор = 1/25). Применение этого раствора для определения обменных форм металлов и значения pH оправдано его эффективностью (Bustos et al., 2015; Lillo-Robles et al., 2020). Содержание органического углерода (C) торфяной почвы, лесной подстилки и коммерческого торфа оценивали потерей при прокаливании (600°C). Торфяная почва (Histosol, Мончегорск) содержала 87% C, лесная подстилка (Ревда) - 62% C, торф - 90% C.

Анализ растений проводили в соответствии со стандартным протоколом (ISO 11269-2 2012) и подробным описанием в исследованиях (Tarasova et al., 2020; Neaman et al., 2021). Содержание элементов в листе растений определяли спустя 21 сутки с помощью ИСП-ОЭС по стандартной процедуре сухого озоления (600°C) и их экстракции из золы 2 M HCl (Kalra, 1998; Sadzawka et al., 2007). Анализ выполняли в 4-х повторностях. Использовали и стандартные эталонные материалы (пшеница, ячмень, рожь и горох, полученные из Всероссийского научно-исследовательского института агрохимии им. Прянишникова). Экспериментальные значения металлов в растениях составляли 100±20% эталонных.

Влияние обработок почвы и отклика растений оценено однофакторным анализом ANOVA; тест Dunnett применяли для сравнений post-hoc ($p \leq 0.05$). Статистический анализ выполнен с использованием программы R пакета DescTools (R Core Team 2021).

Известно, что в последние годы медно-никелевый плавильный завод близ г. Мончегорска и медеплавильный завод близ г. Ревды сократили промышленные выбросы (Eeva et al., 2012), однако снижения содержания металлов в верхнем слое прилегающих почв не выявлено. Так, в почве Мончегорского полигона общее содержание Cu, Ni, Cd и Co в несколько раз превышает соответствующее фоновое (табл. 59). Основными загрязнителями торфяной почвы являются Cu и Co, содержание которых почти на два порядка превышает таковую фона (Кашулина, 2017). И хотя Cu и Ni являются важными микроэлементами для роста растений, однако их высокие концентрации становятся для них токсичными (López, Magnitski, 2011).

Следует отметить также, что исследования токсичности металлов в почве обычно основаны на использовании незагрязненных почв, которые обогащены металлами в виде растворимых солей. Этот подход осложняется трудностью экстраполяции лабораторных

результатов на реальные условия, в которых почвы подвергались загрязнению в течение десятилетий. Это связано с тем, что токсичность металлов зависит, среди прочего, от времени их пребывания в почве или их «старения» (Santa-Cruz et al., 2021b). И хотя во многих исследованиях подчеркивается важность использования реально антропогенно загрязненных почв для анализа токсичности растений, их число ограничено.

Табл. 59. Общее содержание металлов (мг кг⁻¹) в загрязненной (ЗГ) торфяной почве (0-5 см, Мончегорск) и лесной подстилке (~10 см, Ревда) и их соответствующих фонах. Нд, нет данных

Металл	Торфяная почва		Лесная подстилка		Торф незагрязненный
	ЗГ	Фон*	ЗГ	Фон**	
Cu	6418	12	5704	56	48
Ni	2293	18	57	Нд	6.5
Zn	82	48	2692	182	14
Cd	2.9	0.22	20	1.5	4.3
Co	77	7.4	19	Нд	1.8

*, Кашулина, 2017; **, Prudnikova et al., 2020

В торфяной почве общее содержание Cu и Ni превышало значение их EC₅₀ (50% эффективной концентрации) для фитотоксичности (987 и 1710 мг кг⁻¹ соответственно), которые приведены в работе (Santa-Cruz et al. др., 2021 a). Вместе с тем следует отметить, что сведения о сравнительной фитотоксичности Cu и Ni противоречивы, а для Cd и Co в условиях реально антропогенно загрязненных почв – даже отсутствуют (Santa-Cruz et al., 2021 a). Общее содержание Cu, Zn и Cd в лесной подстилке в несколько раз превышало их соответствующий фоновый уровень (табл. 59). Основными загрязнителями лесной подстилки была Cu, превышение фона которой было почти на 2 порядка (Prudnikova et al., 2020).

Внесение доломитовой муки и препаратов железа в торфяную почву (исходное pH 4.6) и лесную подстилку (исходное pH 5.3) приводило к изменению их кислотности (табл. 60). Доломитовая мука способствовала повышению pH в торфяной почве и лесной подстилке на 1.9 и 0.9 единицы по сравнению с контрольными вариантами. Препараты железа, внесенные в почвы вместе с доломитовой мукой, не способствовали существенному изменению pH.

Содержание обменных форм разных металлов в исследуемых почвах и при разных обработках приведено в табл. 61. Внесение доломитовой муки и железистых препаратов в почвы приводило к увеличению содержания обменных Ca и Mg, но снижению - Cu, Ni, Zn, Co и Cd.

Табл. 60. Значение рН торфяной почвы и лесной подстилки с внесением доломитовой муки (5%) и разных препаратов железа

Вариант обработки (доза)	№ п/п	рН	
		Торфяная	Подстилка
Исходный (без добавок, контроль)	0	4.6±0.04	5.3±0.08
Доломит	1	6.5±0.05	6.2±0.13
Доломит + окислы Fe-Mn (0.5%)	2	6.5±0.08	6.1±0.04
Доломит + окислы Fe-Mn (1%)	3	6.5±0.10	6.2±0.21
Доломит + железная пудра (0.5%)	4	6.5±0.04	6.2±0.17
Доломит + железная пудра (1%)	5	6.4±0.07	6.3±0.02

Табл. 61. Содержание обменной формы разных металлов (мг кг^{-1} воздушно-сухого субстрата) в торфяной почве (Histosol, Мончегорск) и лесной подстилке (Ревда) с разными вариантами обработки (**0**, необработанная (контроль); внесение: **1**, доломит (5%); **2**, доломит (5%) + окислы Fe-Mn (0.5%); **3**, доломит (5%) + окислы Fe-Mn (1%); **4**, доломит (5%) + железная пудра (0.5%); **5**, доломит (5%) + железная пудра (1%).

Вариант	Ca	Mg	Cu	Ni	Zn	Mn	Co	Cd
Торфяная почва (0-5 см)								
0	522±53	203±15	65±5	150±15	13±1.5	53±5.3	6±0.59	0.1±0.02
1	1579±120	720±30	13±0.5	16±0.9	2±0.37	11±0.8	0.7±0.05	Нпо
2	1536±67	641±29	13±1.0	15±0.6	2.1±0.44	41±1.8	0.6±0.03	Нпо
3	1534±33	681±11	12±0.9	16±0.6	4.8±3.31	57±1.8	0.6±0.02	Нпо
4	1547±81	673±14	11±0.7	14±0.5	4.7±4.7	11±0.5	0.7±0.02	Нпо
5	1496±124	640±49	11±1.5	14±1.1	3.8±5.85	11±1.0	0.7±0.06	Нпо
Лесная подстилка (~10 см)								
0	567±89	147±25	14±12	0.4±0.09	34±6.3	67±16	0.1±0.03	0.8±0.11
1	1268±128	295±21	8.0±0.8	0.2±0.03	11±1.0	10±3.3	Нпо*	0.3±0.03
2	1124±47	275±15	9.0±2.0	0.3±0.1	8.9±0.71	15±6.5	Нпо	0.2±0.04
3	1238±15	324±5.0	8±0.7	0.2±0.02	8.4±0.07	16±2.8	Нпо	0.2±0.01
4	1266±77	298±21	8±1.1	0.2±0.02	8.5±0.83	7.0±2.0	Нпо	0.2±0.02
5	1151±26	282±6.0	8±1.9	0.2±0.03	7.6±0.56	6.0±1.4	Нпо	0.2±0.01

*Нпо, ниже предела обнаружения

Показано, что в растениях на торфяной почве с внесением доломитовой муки и соединений железа возрастает содержание Ca, Mg, Zn и Mn (преимущественно с окислами железа, варианты 2 и 3) по сравнению с контролем, но снижается - Cu, Ni, Cd, Co, что может убедительно свидетельствовать о снижении фитоксичности этих вариантов (рис. 61). Внесение доломитовой муки и препаратов железа в лесную подстилку вызывали те же тенденции изменения содержания металлов в растениях, однако для Mn и Zn выявлены

слабые различия с торфяной почвой (рис. 62). Содержание Ni и Co в листьях *L. perenne* на торфяной почве превышало порог их токсичности, равный 80 и 6 (для ячменя) мг кг⁻¹. Следовательно, эти металлы оказывали токсическое действие на рост растений в торфяной почве даже после обработки доломитовой мукой.

Табл. 62. Содержание металлов в листьях райграсса на торфяной почве и лесной подстилке (гор. О) с внесением 5% доломитовой муки (среднее±с. о., n=4)

Металл	Листья растения, мг кг ⁻¹		Порог токсичности, мг кг ⁻¹ (ссылка)
	Торфяная	Гор. О	
Cu	47±17	60±7	39 (Verdejo et al., 2015)
Ni	92.0±5.4	4.3±0.5	80 (Reuter, Robinson, 1997)
Zn	149±8	329±13	560 (Smilde, 1981)
Co	7.30±0.46	0.20±0.05	6.0 (Davis et al., 1978)
Cd	1.10±0.06	3.60±0.73	15 (Davis et al., 1978)

В растениях *L. perenne* на лесной подстилке с внесением доломитовой муки (вариант 1) содержание Zn составляло 329 мг кг⁻¹, что превышает таковое, полученное другими авторами для этого растения (221 мг кг⁻¹) (Davis, Beckett, 1978), но ниже значения EC₂₀ (Zn 560 мг кг⁻¹) (Smilde, 1981). Содержание Cu в растениях на лесной подстилке с доломитом (вариант 1) составило 60 мг кг⁻¹, что превышает значение EC₅₀ (39 мг/кг) (табл. 62). Возможно, что фитотоксичность Cu на лесной подстилке не снижалась даже с внесением доломитовой муки. Токсичность Zn для растений на лесной подстилке мы и не ожидали, поскольку он, в свою очередь, оказывает смягчающее действие на фитотоксичность Cu (Stuckey et al., 2021).

В торфяной почве с внесением доломитовой муки и соединений железа длина и вес проростков райграсса были существенно больше таковых контрольного варианта (без добавок), однако меньше – на незагрязненном торфе (рис. 63). Поскольку внесение доломитовой муки в почву способствовало увеличению ее pH (почти на 2 единицы), что, в свою очередь, и привело к снижению содержания металлов в почве и побегах растения. Известно, что в кислых условиях металлы становятся более доступными для растений (Lillo-Robles et al., 2020), что и отмечено для контрольного почвы (без внесения доломитовой муки).

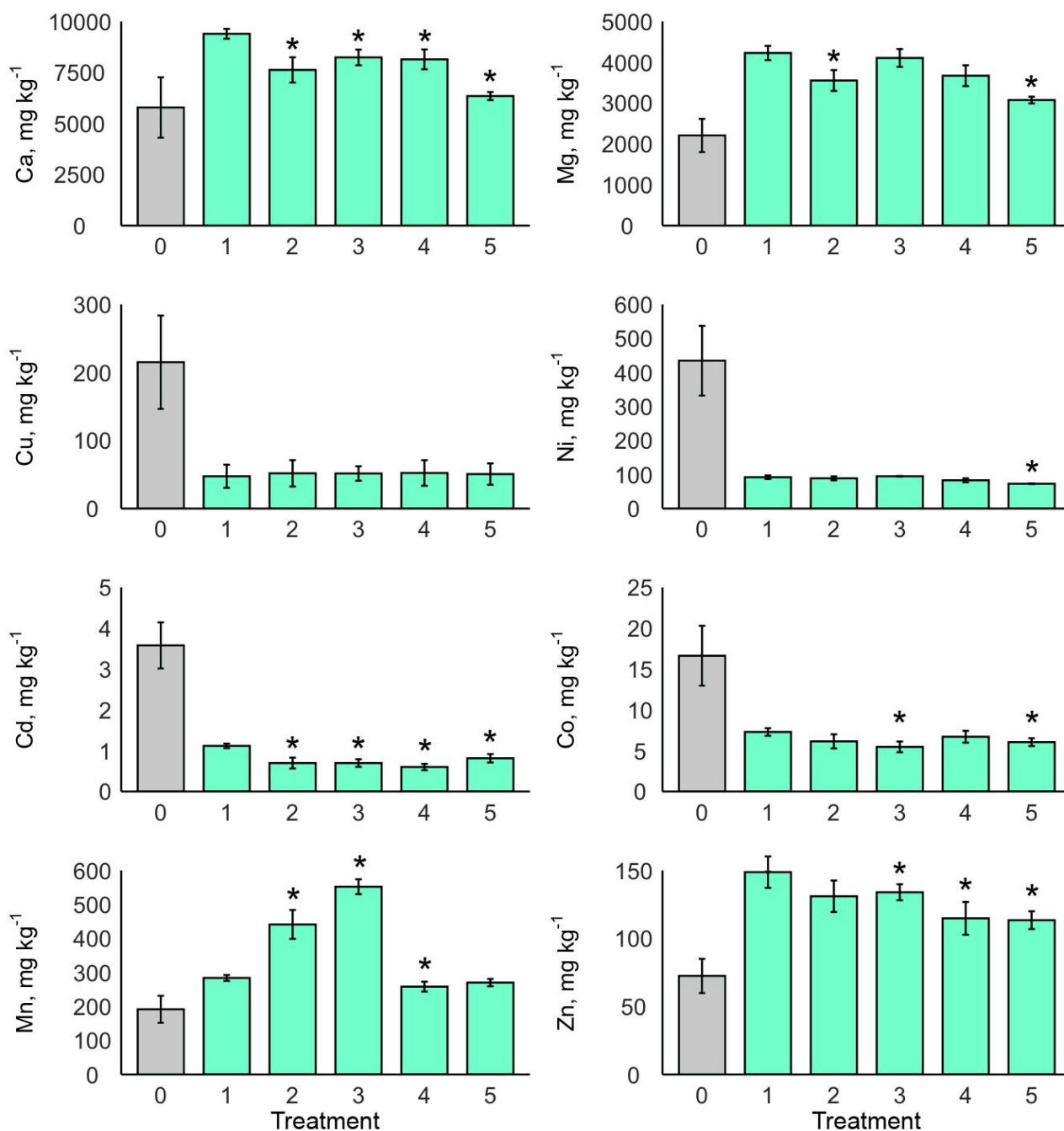


Рис. 61. Влияние разных вариантов обработок (treatment) торфяной почвы на содержание металлов (мг кг⁻¹) в растениях райграса. **0** – необработанная (контроль); **1** - доломит (5%); **2** - доломит (5%) + окислы Fe-Mn (0.5%); **3** – доломит (5%) + окислы Fe-Mn (1%); **4** - доломит (5%) + железная пудра (0.5%); **5** - доломит (5%) + железная пудра (1%).* Значимое различие с обработкой 1, Dunnet тест, $p < 0.05$. Обработка 0 не включена в статистический анализ

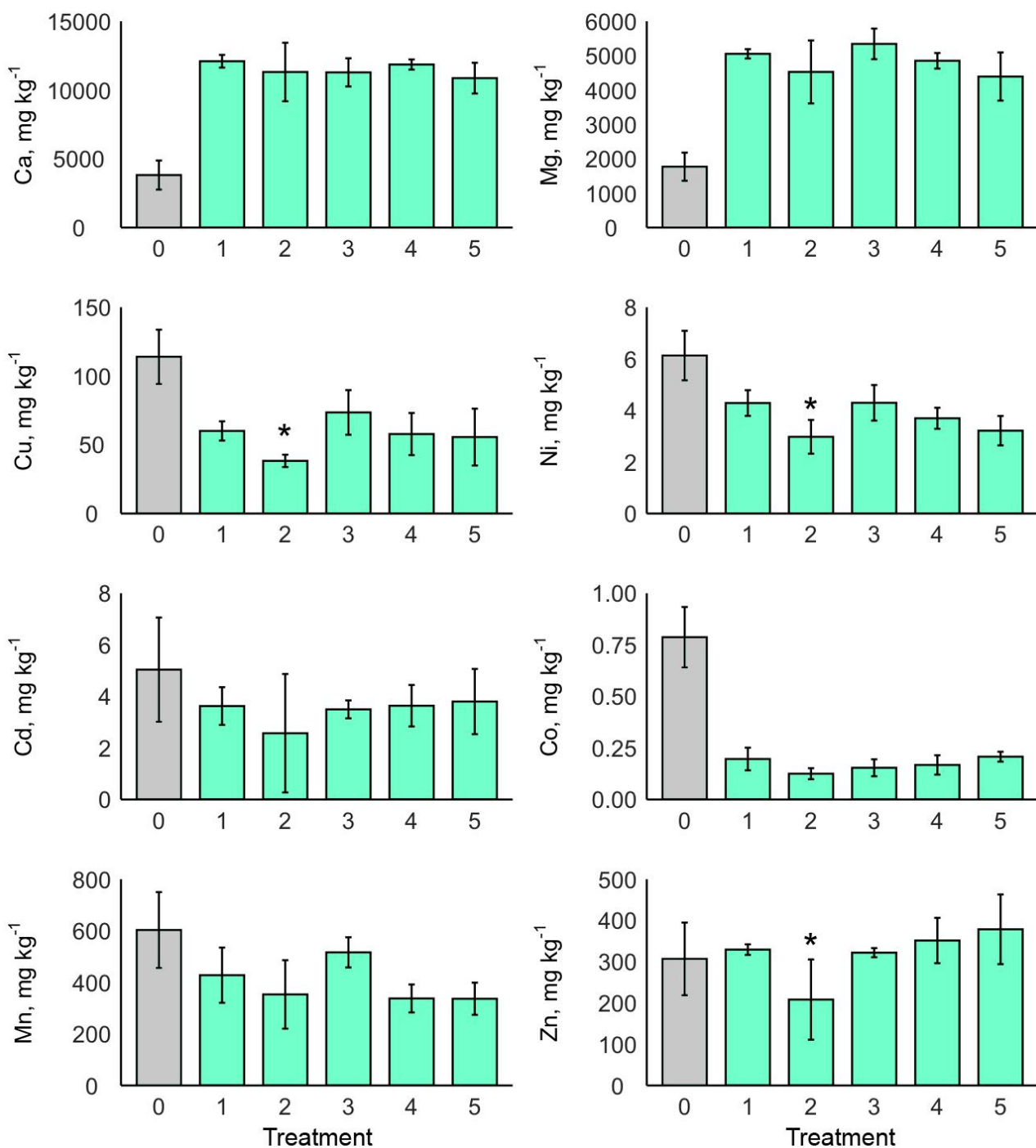


Рис. 62. Влияние разных вариантов обработок (treatment) лесной подстилки на содержание металлов (мг кг⁻¹) в райграсе. **0** – необработанная (контроль); **1** - доломит (5%); **2** - доломит (5%) + окислы Fe-Mn (0.5%); **3** – доломит (5%) + окислы Fe-Mn (1%); **4** - доломит (5%) + железная пудра (0.5%); **5** - доломит (5%) + железная пудра (1%).* Значимое различие с обработкой 1, Dunnet тест, $p < 0.05$. Обработка 0 не включена в статистический анализ

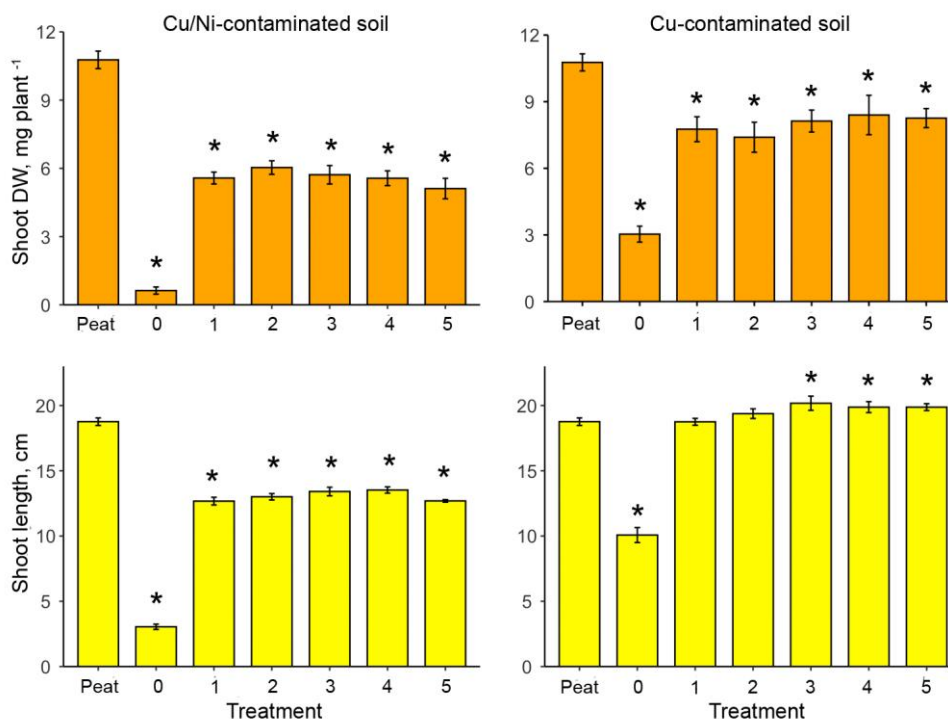


Рис. 63. Вес (shoot) и длина (shoot length) проростков райграса на торфяной почве (Histosol, Мончегорск, Cu/Ni-загрязнение) и лесной подстилке (Ревда, Cu-загрязнение). Среднее±с.о., n=4). * Значимое различие с незагрязненным торфом (Dunnet тест, $p < 0.05$). Обработки: 0, без добавок (контроль); 1, доломит (5%); 2, доломит (5%) + окислы Fe-Mn (0.5%); 3, доломит (5%) + окислы Fe-Mn (1%); 4, доломит (5%) + железная пудра (0.5%); 5, доломит (5%) + железная пудра (1%)

Скорость роста райграса (длина проростков) на торфяной почве с доломитовой мукой оказывается существенно больше такового без ее внесения, но меньше – на незагрязненном торфе (рис. 64). Важно отметить, что этот показатель на растительной подстилке с доломитовой мукой и на незагрязненном торфе практически не различался.

В исследовании других авторов обработка загрязненной металлами почвы порошком Fe (0.5% и 1%) способствовала значительному снижению растворимости Cu, что, в свою очередь, улучшало рост растений (Goeske et al., 2011). Однако в нашем исследовании различие варианта 1 (без добавок Fe и/или Mn) и 2–5 (с добавками Fe и/или Mn) было статистически не значимо ($p > 0.05$). Поэтому есть основание полагать, что увеличение дозы соединений на основе Fe и/или Mn могут повысить эффективность обработки почвы, нацеленной на снижение ее фитотоксичности.

Итак, в почвах загрязненных выбросами промышленных предприятий накапливаются различными металлы, которые вызывают их фитотоксичность. Изучены подходы для

снижения фитотоксичности таких почв, которые связаны с применением доломитовой муки и разных железистых препаратов. Оказалось, что внесение доломитовой муки в легкие по гранулометрическому составу и богатые органическим веществом почвы (торфяная, лесная подстилка) способствует снижению их кислотности и содержанию обменных форм металлов, что обеспечивает, тем самым, снижение их фитотоксичности.

6.2.1. Сравнительная оценка размеров частиц железа для снижения фитотоксичности почв

Частицы железа (Fe), размер которых не превышает 100 нм, называют ноль-валентным Fe (zero-valent iron, ZVI) и их позиционируют как наночастицы этого металла. Изучению наночастиц Fe в последние годы уделяют особое внимание, связанное, прежде всего, с ремедиацией загрязненных металлами почв (Baragan˜o et al., 2022; Zhou et al., 2022). Многие коммерческие продукты с наночастицами Fe уже стали доступны, проведены исследования по их использованию для восстановления загрязненных металлами почв (Gil-Díaz et al., 2017; Vítkov´a et al., 2018). Эффективность микро- и макрочастиц Fe (железный порошок, крупка, железомарганцевые конкреции) для иммобилизации металлов и металлоидов в почвах хорошо известна (Koma´rek et al., 2013; Tiberg et al., 2016; Kumpiene et al., 2021), а таковая наночастиц - мало изучено.

Наночастицы Fe характеризуются высокими адсорбционными свойствами, что может рассматриваться как их преимущество (Mueller, Nowack, 2010). Вместе с тем, сравнительного изучения эффективности нано-, микро- и макрочастиц Fe для рекультивации загрязненных металлами почв не проведено (Zhang et al., 2017; Danila et al., 2020). Было показано, что наночастицы Fe в почве могут агрегироваться, что, тем самым, снижает их эффективность (Sun et al., 2019; Zhou et al., 2022).

В нашей работе использовали наночастицы Fe, которыми насыщали биоуголь (Semera´d et al., 2021). Хорошо известна способность биоугля снижать фитотоксичность загрязненных металлами почв (O´Connor et al., 2018; Wang et al., 2018). Цель исследования сфокусирована на: 1) сравнении свойств препаратов Fe (макро-, микро- и наночастицы; природные оксиды железа), в том числе и в матрице биоугля, внесенных в почву, загрязненной медно-никелевым производством; и 2) оценке фитотоксичности внесенных в почву препаратов Fe (Xue et al., 2018).

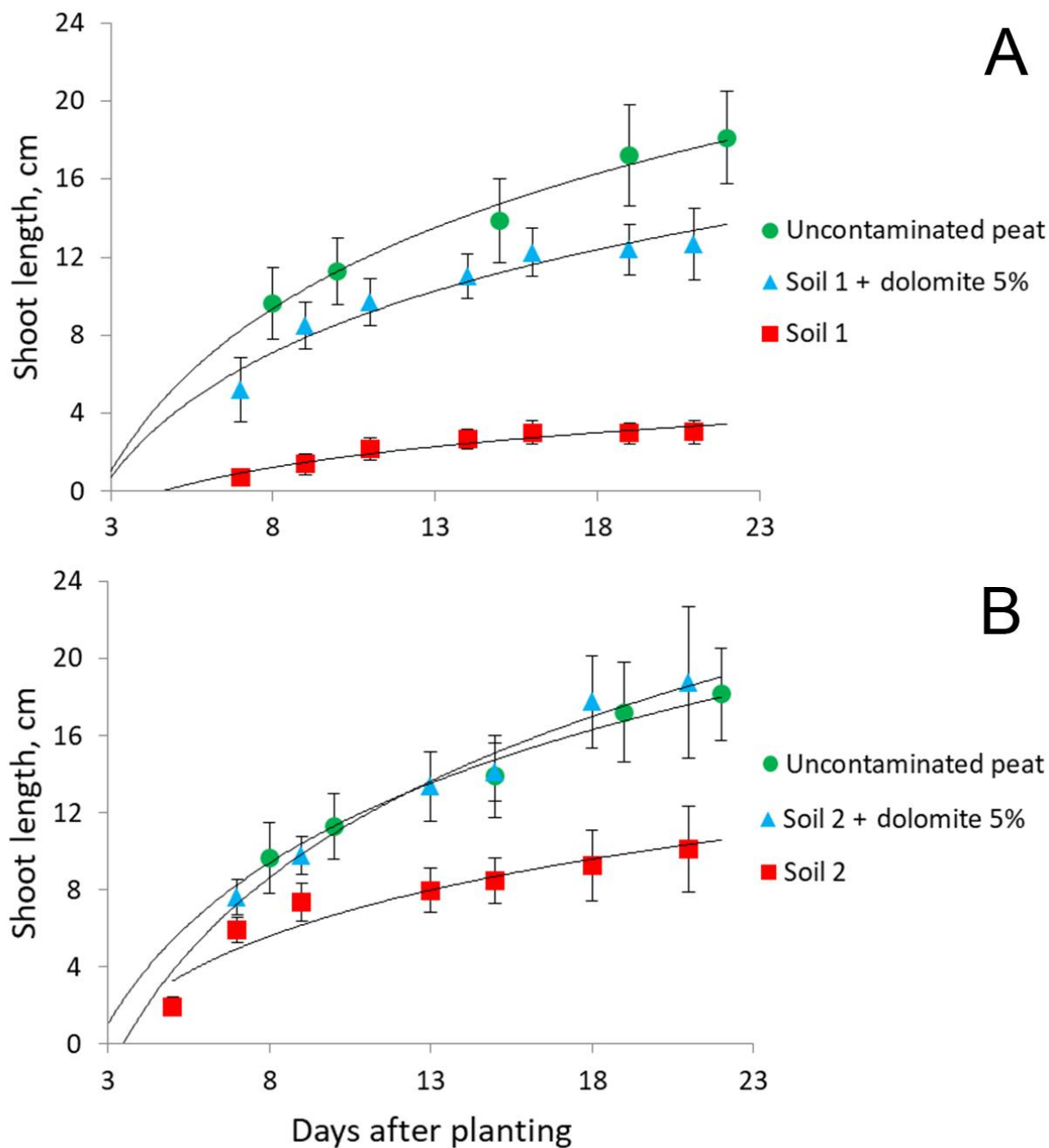


Рис. 67. Скорость роста (длина побегов) райграса многолетнего (*Lolium perenne*) на торфяной почве (soil 1, A) и растительной подстилке (soil 2, B) с внесением и без доломитовой муки (5%). Для сравнения: незагрязненный металлами торф (uncontaminated commercial peat)

Объекты и методы исследования

На территории промышленного пустыря в 0.7 км от медно-никелевого (Cu/Ni) плавильного завода близ г. Мончегорска (67°55'70" N, 32°51'50" E) на Кольском полуострове (Tarasova et al., 2020; Slukovskaya et al., 2021; Neaman et al., 2021; Dovletyarova et al., 2022) идентифицировали торфяную эвтрофную почву (Eutric Histosol). Образцы верхнего 20-ти см слоя почвы отбирали в 10-ти равноудаленных точках площадки (~400 м²) и готовили из них смешанный образец. Почву высушивали на воздухе (20±2°C) и измельчали до размера частиц <2 мм. В экспериментах использовали и незагрязненный товарный торф (марка «Пельгорское», Россия).

Препараты Fe включали: наночастицы Fe (<100 мкм, с низким содержанием Mn, Ni и Cu: 0.03, 0.02 и 0.003% соответственно) и железомарганцевые (Fe-Mn) конкреции из Финского залива (компания «Олкат», Россия, Zhamoida et al., 2017). Конкреции содержали ~12% Fe и ~15% Mn (Ettler et al., 2017), в их составе преобладали оксиды и гидроксиды Fe и Mn: гетит (FeOОН) и бернессит (MnO₂·nH₂O), примесь кварца, мусковита и альбита. До внесения конкреций в почву их измельчали в ступке.

Наночастицы Fe включали в матрицу биоугля, который был приобретен в компании LAC, Ltd. (Z'ídlochovice, Czech Republic), этот продукт позиционировали как композит «наночастицы Fe в биоугле». Композит получали из опилок сосны и ели, обработанных прекурсором железа (гематитовый порошок, α-Fe₂O₃) с последующим пиролизом в атмосфере азота при 700°C (Semera'd et al., 2021). Характеристика композита: емкость катионного обмена 15 мкмоль кг⁻¹, рН_{H2O} 11, удельная поверхность 203 м² г⁻¹ (Zarzsevszkij et al., 2022). Использовали биоуголь и без внесения наночастиц Fe: емкость катионного его обмена 4.6 мкмоль кг⁻¹, рН_{H2O} 10, удельная поверхность 351 м² г⁻¹ (Zarzsevszkij et al., 2022).

Оценка фитотоксичности наночастиц Fe в незагрязненном торфе

В торф вносили доломитовую муку (10% массы, ВНЗ, Россия) и биоуголь с наночастицами Fe (4%). Во все варианты эксперимента вносили и минеральное удобрение (Fertika, Россия) из расчета 0.4 г кг⁻¹ субстрата. В составе удобрения (%): NH₄-N, 6.6; NO₃-N, 4.4; P₂O₅, 12; K₂O, 26; MgO, 0.4; S, 0.7; Ca, 0.55; Mn, 0.16; Cu, 0.08; B, 0.09; Fe, 0.16; Zn, 0.09; Mo, 0.008. Каждый вариант обработки торфяной почвы и незагрязненного торфа (масса 1 кг) помещали в 0.5 л контейнер, который еженедельно в течение месяца увлажняли дистиллированной водой (всего 1.5 л). В сосуды с разными вариантами обработки (4 повторности для каждого) помещали семена райграса пастбищного (*L. perenne*), всходы

растения ежедневно увлажняли (90 мл воды / сосуд). Через 21 сутки побеги растения срезали, измеряли их длину, затем высушивали, определяли их массу, которую подвергали сухому озолению (600°C) и экстрагировали раствором 2М HCl для определения содержания металлов в растительном материале (Kalra, 1998; Sadzawka et al., 2007).

Внесение доломитовой муки в почву

Ранее было показано, что для снижения фитотоксичности Ni в загрязненных почвах следует вносить высокие дозы извести или доломитовой муки (Kukier, Chaney, 2000; 2004). Поэтому мы провели предварительный эксперимент для определения дозы доломитовой муки, вносимой в торфяную почву для снижения ее фитотоксичности. В почву вносили 3% (рН 5.8) и 20% (рН 7.2) доломитовой муки от почвенной массы. Предварительно установлено, что высокое содержание доломита (20%) в торфяной почве резко снижало рост растений (данные не показаны). Поэтому в дальнейших экспериментах доза доломитовой муки составляла 3% массы почвы или незагрязненного торфа.

Варианты обработки загрязненной металлами торфяной почвы

В наших предыдущих экспериментах выявлены оптимальные дозы вносимых в почву Fe-Mn конкреций и наночастиц Fe для снижения ее фитотоксичности (Dovletyarova et al., 2022). Варианты обработки загрязненной металлами торфяной почвы были следующими (всего 8): почва без добавок (А); почва + доломит, 3% (В); почва + доломит, 3% + биоуголь с наночастицами Fe, 4% (С); почва + доломит, 3% + биоуголь, 2% (D); почва + доломит, 3% + наночастицы Fe, 2% (Е); почва + доломит, 3% + биоуголь, 2% + Fe-Mn конкреции, 2% (F); почва + доломит, 3% + пудра Fe, 2% (G); почва + доломит, 3% + биоуголь, 2% + пудра Fe, 2% (H).

Химические свойства торфяной почвы и торфа

Общее содержание металлов в торфяной почве и незагрязненном торфе определяли методом ICP-OES (Agilent, модель 5110) после микроволнового сжигания в смеси концентрированных HNO₃ и H₂O₂. Для определения обменных форм Cu, Ni, Zn, Mn и Cd (ICP-OES) готовили почвенную суспензию в растворе 0.01 М KNO₃ (почва/раствор = 1/25), которую помещали на качалку (60 мин), затем фильтровали через беззольный бумажный фильтр, а в надосадочной жидкости определяли содержание металлов.

Статистический анализ

Влияние обработок почвы на рост растений оценивали однофакторным анализом (ANOVA), для попарного сравнения данных применяли критерий Даннета ($p \leq 0.05$). Статистический анализ выполнен с помощью пакета R DescTools (Core Team, 2021). Результаты химических и биологических измерений выражали как среднее \pm стандартное отклонение, $n=4$.

Оценка фитотоксичности незагрязненного торфа с внесением наночастиц Fe

На незагрязненном торфе с внесением доломитовой муки и биоугля с наночастицами Fe (обработка С) вес проростков райграса не отличался от такового только доломита – обработка В (рис. 65 А), однако длина проростков была значимо больше с внесением биоугля (обработка С, рис. 59 Б). Поэтому можно считать, что внесение доломитовой муки и биоугля с наночастицами Fe способствует росту растений на торфе.

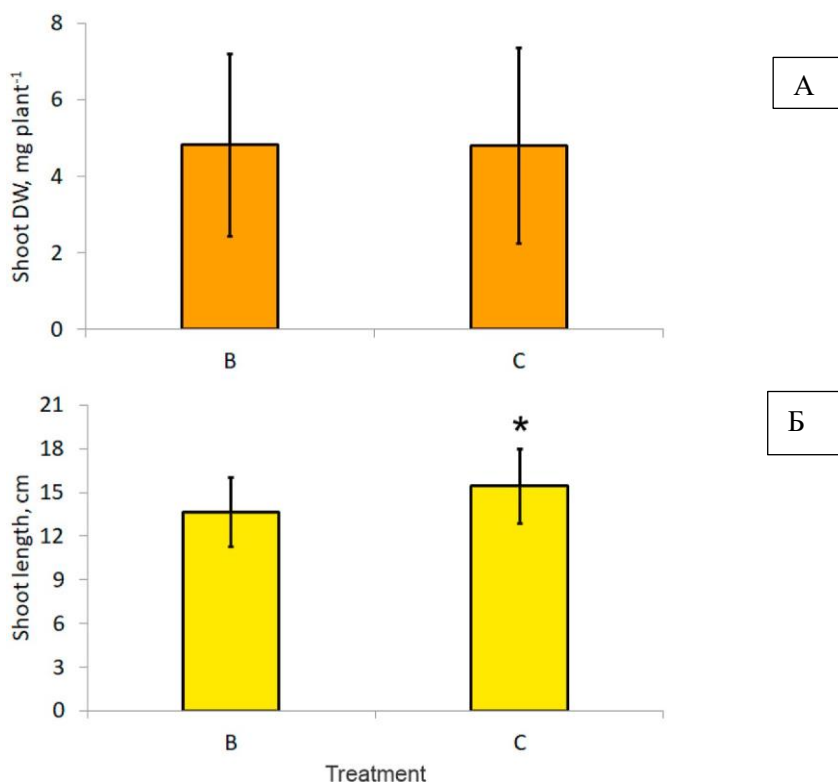


Рис. 65. Вес проростков (А, мг сухого веса / растение) райграса и их длина (Б, см) на незагрязненном торфе с внесением доломитовой муки (3%, рН 6.9, обработка В) и муки (3%) + биоуголь с наночастицами Fe (4%, рН 7.0, обработка С); *, значимое различие

Свойства торфяной почвы с разными вариантами обработок и показатели роста растений

В загрязненной металлами торфяной почве общее содержание Cd, Co, Cu и Ni в несколько раз превышало их фоновое значение (табл. 63). Основными загрязнителями почвы были Cu и Ni, содержание которых на два порядка превышало соответствующий фон (Кашулина, 2017). Металлы Cu и Ni являются важными микроэлементами для растений (Lo'pez, Magnitski, 2011), но их высокое содержание может вызывать фитотоксичность почвы (Santa-Cruz et al., 2021 a).

Внесение разных добавок в торфяную почву приводило к повышению ее рН в среднем на 1.3-1.4 единицы (табл. 64). Следует отметить, что повышение рН может способствовать повышению растворимости металлов, а значит, их биодоступности (Lillo-Robles et al., 2020).

В загрязненной металлами торфяной почве без внесения доломита и других добавок выявлено высокое содержание их обменных форм (табл. 65). Внесение только доломитовой муки в торфяную почву (вариант В) и доломита с железистыми добавками (варианты С-Н) приводило к уменьшению обменных металлов почти на порядок.

Табл. 63. Общее содержание металлов (мг кг^{-1}) в загрязненной Cu/Ni и фоновой торфяной почве (Histosol, Мончегорск) и незагрязненном коммерческом торфе

Металл	Торфяная почва		Торф (незагрязненный)
	загрязненная металлами	фоновая (Кашулина, 2017)	
Cd	3.5	0.22 ± 0.16	4.3
Co	77	7.4 ± 8.9	4.8
Cu	6977	12 ± 7.2	48
Ni	2580	18 ± 17	6.5
Zn	80	48 ± 0.07	14

Табл. 64. Значение рН (0.01 N KNO_3) торфяной почвы с внесением доломитовой муки (3%), биоугля и Fe содержащих препаратов

Торфяная почва + добавки	Вариант	рН
Без добавок	А	4.5 ± 0.09
Доломит	В	5.8 ± 0.04
Доломит + биоуголь с наночастицами Fe, 4%	С	5.9 ± 0.01
Доломит + биоуголь, 2%	Д	5.9 ± 0.03
Доломит + Fe–Mn конкреции, 2%	Е	5.8 ± 0.04
Доломит + биоуголь, 2% + Fe–Mn конкреции, 2%	Ф	5.8 ± 0.04
Доломит + Fe пудра, 2%	Г	5.9 ± 0.02
Доломит + биоуголь, 2% + Fe пудра, 2%	Н	5.9 ± 0.01

Табл. 65. Содержание обменных форм металлов (мг кг^{-1}) в загрязненной торфяной почве с разными вариантами обработок

Вариант ^a	Co	Cu	Mn	Ni	Zn
A(без добавок)	13.0±1.9	161 ± 20	111 ± 15	381±49	7.30±0.97
B (+Д)	0.80±0.15	11 ± 1.0	9.3 ± 1.80	17±2.9	0.6±0.01
C (Д+БУ+Fe)	0.50±0.03	8.6 ± 1.6	7.0 ± 0.28	9.8±1.3	0.4±0.02
D (Д+БУ)	0.70± 0.03	12 ± 1.5	7.9 ± 0.40	15±0.5	0.5±0.02
E (Д+Fe)	0.60±0.15	14 ± 1.2	114 ± 28	19±4.4	0.6±0.08
F (Д+БУ+Fe-Mn)	0.50±0.12	12 ± 1.6	105 ± 22	18±3.8	0.6±0.09
G (Д+пудра Fe)	0.60±0.03	9.4 ± 0.8	6.6 ± 0.43	11±0.6	0.4±0.04
H (Д+БУ+пудра Fe)	0.50±0.04	7.9 ± 1.2	6.7 ± 0.21	10±0.7	0.4±0.02

^a Д, доломит; БУ, биоуголь; Fe, наночастицы; Fe-Mn конкреции; содержание обменного Cd ниже детектируемого

В загрязненной металлами торфяной почве без внесения каких-либо добавок масса растительных побегов и их длина были наименьшими (рис. 66). Внесение добавок в почву стимулировало рост райграса (длина и вес побегов), причем с внесением только доломитовой муки (вариант В) масса побега была значимо меньше такового других вариантов, а их длина – не различалась.

Содержание металлов Cd, Cu, Ni, Co, Mn и Zn в растениях на торфяной почве с разными добавками показано на рис. 67, причем в почве без добавок оно было наибольшим. Следует отметить, что содержание Mn в растениях для вариантов Е и F оказалось выше, что можно объяснить высоким содержанием его обменных форм в почве (табл. 65).

Оказалось, что содержание Cd, Co, Cu, Mn и Zn в растениях на загрязненной торфяной почве с внесением доломита было ниже порога их фитотоксичности, однако Ni (110 мг кг^{-1}), напротив, - выше (80 мг кг^{-1}) (табл. 66). Следовательно, в торфяной почве Ni оказался токсичным для растений даже после обработки доломитом. При этом, внесение частиц Fe (нано- и макро-) с доломитом способствовало снижению содержания Ni в растениях (рис. 66), которое было ниже порога его токсичности (80 мг кг^{-1}).

Следует отметить также, что в торфяной почве только с доломитовой мукой (вариант В) и доломит + биоуголь (вариант D) содержание обменных металлов и длина проростков растений не различались (рис. 66, табл. 65). Следовательно, внесения биоугля не способствовало увеличению этих показателей. Кроме того, внесение разных препаратов Fe (наночастицы, пудра, конкреции: варианты Е-Н) не вызывало изменений в содержании обменных форм металлов в почве (табл. 65) и показателей роста растений (рис. 66). Поэтому можно считать, что применение наночастиц Fe не способствовало его большей эффективности по сравнению с другими железистыми препаратами. К тому же, известно, что

в почве происходит трансформация Fe в его оксид и оксигидроксид: магнетит, ферригидрит, гематит и гетит (Kumpiene et al., 2019), которые обладают высокой адсорбционной способностью к металлам (например, Cu, Zn, Pb, Cd) и металлоидам (например, As) (Neaman et al., 2004; 2008).

Табл. 66. Содержание металлов в райграсе пастбищном на торфяной почве с внесением 3% доломитовой муки (вариант В)

Металл	Содержание, мг кг ⁻¹	Порог токсичности, мг кг ⁻¹ (ссылки)
Cd	0.10 ± 0.04	15 (Davis et al., 1978)
Co	4.5 ± 0.78	6 (Davis et al., 1978)
Cu	29 ± 6.4	39 (Verdejo et al., 2015)
Mn	129 ± 32	>400 (Reuter, Robinson, 1997)
Ni	110 ± 18	80 (Reuter, Robinson, 1997)
Zn	35 ± 9.7	560 (Smilde, 1981)

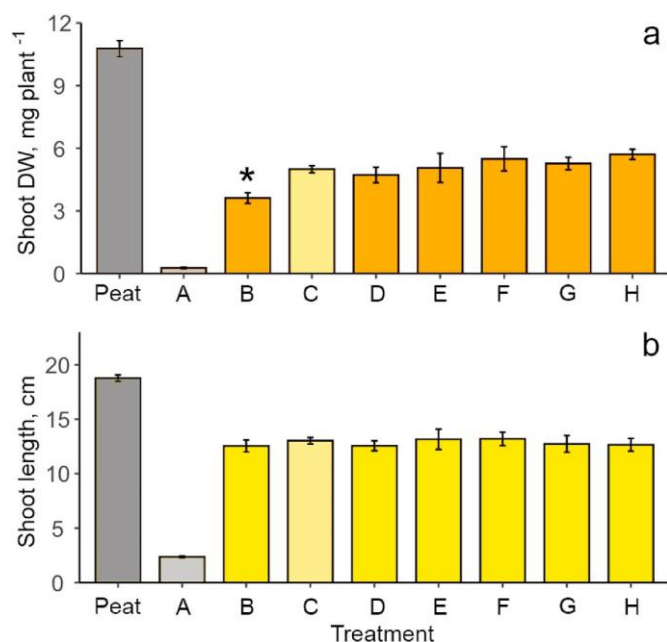


Рис. 60. Вес (а; shoot, мг / растение) и длина проростков (b; shoot length, см) райграса пастбищного на незагрязненном торфе с доломитовой мукой (Peat) и загрязненной металлами торфяной почве (Мончегорск) с разными вариантами обработки: А, без добавок (контроль); В, доломит (3%); С, доломит (3%) + биоуголь с наночастицами Fe (4%); D, доломит (3%) + биоуголь (2%); E, доломит (3%) + Fe–Mn конкреции (2%); F, доломит (3%) + биоуголь (2%) + Fe–Mn- конкреции (2%); G, доломит (3%) + Fe пудра (2%); H, доломит (3%) + биоуголь (2%) + Fe пудра (2%). *, Значимое различие с вариантом С, $p \leq 0.05$

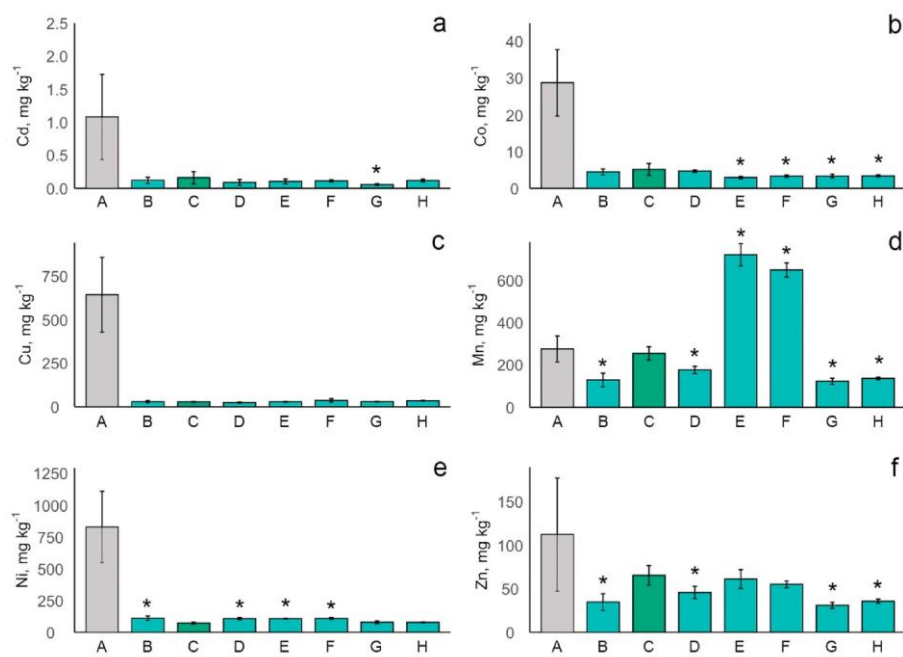


Рис. 67. Содержание металлов в биомассе райграса на торфяной почве с различными вариантами обработки: А, торфяная почва без добавок; В, почва с доломитом (3%); С, доломит (3%) + биоуголь с наночастицами Fe (4%); D, доломит (3%) + биоуголь (2%); E, доломит (3%) + Fe–Mn-конкреции (2%); F, доломит (3%) + биоуголь (2%) + Fe–Mn-конкреции (2%); G, доломит (3%) + Fe пудра (2%); H, доломит (3%) + биоуголь (2%) + Fe пудра (2%). *, Значимое отличие с вариантом С

Итак, внесение наночастиц Fe в загрязненную металлами почву снижало ее фитотоксичность и, следовательно, может быть рекомендовано для целей ремедиации. Однако, внесение в почву наночастиц Fe не дает определенных преимуществ по сравнению с другими железистыми препаратами, нацеленными на снижение ее фитотоксичности. Кроме того полагают, наночастицы Fe, связанные с металлами и металлоидами, могут мигрировать из почвы в грунтовые воды и создавать, тем самым, определенные экологические проблемы (Lefevre et al., 2016).

6.3. Экологическая оценка внесения промышленных отходов для снижения фитотоксичности загрязненных металлами почв

Загрязняющие вещества от заводов по выплавке цветных металлов, переносимые по воздуху в течение длительного времени, осаждаются на поверхности почвы, что может привести к образованию своеобразных промышленных пустошей, которые являются экстремальными средами обитания для растительных сообществ (Kozlov, Zvereva, 2007). Одна из таких пустошей находится в окрестностях медно-никелевого (Cu/Ni) комбината Кольской горно-металлургической компании (67°56' N; 32°49' E), расположенной в Мурманской области на Кольском полуострове. Площадь пустоши в окрестностях Cu/Ni завода достигает 21000 га (Kozlov, Zvereva, 2007). Это предприятие ранее называлось металлургическим комбинатом «Североникель», а в настоящее время - Мончегорская промплощадка или «Cu/Ni завод». Завод - основной источник промышленного загрязнения прилегающей территории (Zverev, 2009; Кашулина, 2017). Так, в девяностых годах прошлого века наблюдалась гибель лесов на территории около 400-500 км², а видимые повреждения хвойных деревьев - на расстоянии 50-60 км от завода (Kozlov et al., 2009; Manninen et al., 2015).

Атмосферные выпадения от Cu/Ni завода значительно снизились с 1999 г. (Kozlov et al., 2009), однако состояние популяции горной березы не изменилось, что может свидетельствовать о некотором «инерционном» воздействии техногенных выбросов на экосистему (Zverev, 2009). Восстановлению растительности на нарушенной территории препятствует, вероятно, токсичность накопленных в почве металлов (Kozlov, Zvereva, 2007), что, в свою очередь, снижает ее плодородие и экологическую ценность (Кашулина, 2017). Поэтому поиск рентабельных и реализуемых технологий восстановления растительного покрова на почве пустоши в районе Cu/Ni завода весьма актуален. Экологические проблемы, связанные с работой заводов по выплавке цветных металлов, вызывают и глобальную озабоченность. Так, в разных странах проведено более 160 исследований по этой тематике (Ettler, 2016). Промышленные пустоши (всего описано 36) находятся во многих странах (Kozlov, Zvereva, 2007). Поэтому проблема восстановления растительного покрова на промышленных пустошах имеет особую актуальность и мировую значимость.

Предприняты попытки рекультивации малопродуктивных почв в районе Cu/Ni плавильных заводов с помощью: 1) фитостабилизации, основанной на однократном внесении извести и минеральных удобрений, и 2) покрытия загрязненной почвы слоем смеси торфа, песка и древесных опилок толщиной до 40 см (Копчик и др., 2015; Koptsik et al., 2016).

Оказалось, что однократное внесение извести и минеральных удобрений не изменило состояние растительности, поэтому исследователи высказывали необходимость их повторного внесения в загрязненную почву (Koptsik et al., 2016). Покрытие загрязненной почвы плодородной смесью способствовало удовлетворительному развитию растений (Копцик и др., 2015), однако это применение экономически затратно и, к тому же, сопряжено с определенным ущербом для окружающей среды (снятие и транспортировка плодородного торфяного слоя) (Koptsik et al., 2016). Поэтому для снижения загрязненности почвы тяжелыми металлами в условиях Кольского полуострова остро необходим и альтернативный вариант.

Так, для восстановления растительности в окрестностях Cu/Ni завода показана успешность использования вермикулит-лизардитовых отходов (Slukovskaya et al., 2017; 2018 a, b; Ivanova et al., 2020). Они представляют собой вскрышные породы, образующиеся при добыче флогопита - магнезиальной маложелезистой слюды изоморфного ряда биотит (огненно-жёлтый минерал подкласса слоистых силикатов). Указанные исследователи вносили на загрязненную почву вермикулит-лизардитовые отходы 5-ти см слоем из расчёта 600–700 т га⁻¹ (Slukovskaya et al., 2018 a, b) или формировали 10-ти см покровный слой этих отходов на почве (Ivanova et al., 2020).

Для восстановления загрязненной Cu кислой почвы близ медеплавильного завода в центральной части Чили было продемонстрировано применение золы после сжигания минерального углерода (Goeske et al., 2011). Внесение золы в почву увеличивало ее pH, снижало растворимость Cu и, тем самым, способствовало росту пастбищного райграса. Поэтому мы полагаем, что вермикулит-лизардитовые отходы будут полезны для стимулирования роста растений на загрязненной металлами почве. Важно также, что эти отходы можно смешивать с загрязненной почвой, а не покрывать их поверхностным слоем.

Различают вермикулит-лизардитовые отходы крупного (1–2 мм) и мелкого (<0.08 мм) размера. Мелкие фракции отходов характеризуются высокими металлосорбционными свойствами из-за их большей удельной поверхности. Ранее выявлено также, что термоактивация вермикулит-лизардитовых отходов при 700°C значительно повышает их металлосорбционные свойства (Kremenetskaya et al., 2012; 2019 a, b). Поэтому наше исследование было направлено на оценку эффективности внесения местных промышленных отходов в загрязненную металлами почву для улучшения ее качества и, тем самым, стимуляции роста растений.

Материалы и методы исследования

Известковые и вермикулит-лизардитовые отходы были доставлены из флогопитового

карьера близ г. Ковдор (Мурманская область, Россия), вермикулито-лизардитовые продукты разного размера были получены, как описано в работе (Kremenetskaya et al., 2019 a, b). Отбирали образцы торфяной почвы (верхний 20 см слой) на расстоянии 1680 м к северо-востоку от Cu/Ni завода (общая масса около 50 кг), растительный покров на почве отсутствовал, содержание органического вещества в почве достигало 43%, pH 4.3, (Slukovskaya et al., 2019). Почву высушивали на воздухе, удаляли грубые включения и усредняли. Готовили шесть вариантов обработки почвы, включая контрольный - без обработки. В контрольные и экспериментальные варианты торфяной почвы вносили минеральное удобрение, обогащенное макро- и микроэлементами (0.4 г кг⁻¹). Подготовленные таким образом варианты торфяной почвы помещали в сосуды (объем 0.5 л) и инкубировали при комнатной температуре в течение месяца (увлажняли раз в неделю). Из каждого варианта обработки почвы отбирали три навески для химических анализов, пять – для выращивания многолетнего райграса (*Lolium perenne* L.) согласно протоколу (ISO 11269-2, 2012). Рост многолетнего райграса служил биоиндикатором токсичности металлов в почве (Goeske et al., 2011; Verdejo et al., 2015). В экспериментах использовали и товарный сфагновый торф (pH 4.9, органическое вещество 92%), обогащенный комплексным удобрением с макро- и микроэлементами.

Для сравнения вариантов обработок почвы и показателей роста растений применяли анализ ANOVA, тест Тьюки ($p \leq 0.5$). Между показателями растений и содержанием металлов в их листьях рассчитывали пошаговые линейные регрессии. Проверена нормальность и гомогенность распределение данных. Все статистические анализы выполнены с помощью программы Minitab 17.

6.3.1. Вермикулит-лизардитовые отходы для снижения содержания металлов в почве

В исходной загрязненной торфяной почве содержание общее содержание Ni и Cu достигало 1612 и 1481 мг кг⁻¹, что превышало таковое в несколько раз для фоновой почвы (Barcan, Kovnatsky, 1998; Кашулина, 2017). Общее содержание кобальта (Co) в торфяной почве также было повышенным, а Zn, Cd и Pb - близко к их фоновым значениям. Следует понимать, что загрязняющие металлы в контрольном варианте почвы при низком значении pH (4.3) более подвижны (McBride, 1994; Sposito, 2016), а, значит, и потенциально более биодоступны (Adriano, 2001). Внесение в почву известковых и вермикулит-лизардитовых отходов способствовало повышению ее pH (почти до нейтральных значений) и снижению содержания обменных форм металлов (табл. 67). Причем, различие этих показателей в

вариантах почвы с внесением крупных, мелких и термоактивированных вермикулит-лизардитовых отходов было не значимо. Следует отметить, что внесение извести (вариант L+F) и вермикулит-лизардитовых отходов (варианты L+F+W1, L+F+W2, L+F+W3) в торфяную почву не повлияло на содержание обменной Cu, очевидно из-за высокой буферной способности органического вещества.

Табл. 67. Значение pH, содержание обменных форм меди (Cu), никеля (Ni) и кобальта (Co) в загрязненной металлами торфяной почве (мг кг^{-1}) с разными обработками. Среднее ($n=3$) \pm стандартное отклонение. Разные буквы показывают значимое различие между обработками для каждого показателя отдельно (Tukey test, $p \leq 0.05$)

Обработка*	pH	Cu	Ni	Co
Контроль	4.3 ± 0.03 a	4.5 ± 2.5 a	125 ± 20 a	8.6 ± 3.3 a
L+F	7.5 ± 0.21 b	7.4 ± 4.2 a	1.6 ± 2.0 b	4.9 ± 0.44 ab
L+F+W1	7.2 ± 0.35 b	6.1 ± 2.3 a	2.4 ± 2.2 b	4.6 ± 1.7 ab
L+F+W2	7.8 ± 0.11 b	7.3 ± 1.5 a	0.93 ± 0.69 b	1.7 ± 1.3 b
L+F+W3	7.3 ± 0.54 b	6.1 ± 1.9 a	7.6 ± 0.97 b	1.5 ± 0.94 b

* Контроль, почва без внесения отходов; L, известковые отходы (10% веса); F, удобрение с макро- и микроэлементами (0.4 г кг^{-1}); W1, крупные вермикулит-лизардитовые отходы (10% веса); W2, мелкие вермикулит-лизардитовые отходы (10% веса); W3, крупные термоактивированные при 700°C вермикулит-лизардитовые отходы (10% веса)

Оценены показатели роста райграса на торфяной почве (табл. 68). Оказалось, что внесение известковых и вермикулит-лизардитовых отходов в почву способствовали увеличению длины проростков растения (в среднем в 12-18 раз) и накоплению их биомассы (в среднем в 3.3-4.2 раза) по сравнению с контрольным вариантом. Причем, внесение термоактивированных отходов оказалось значимо более эффективным для роста райграса. Ранее было показано также, что мелкодисперсные и термоактивированные отходы вермикулит-лизардита обладают высокими металлосорбционными свойствами (Kremenetskaya et al., 2012; 2019 a, b).

Содержание Cu, Ni и Co в растениях на почве с внесением промышленных отходов уменьшалось в среднем в 3.3-4.2, 8.7-11.6 и 3.8-5.3 раза соответственно по сравнению с таковым в контроле. Рост райграса многолетнего на незагрязненном коммерческом торфе и загрязненной металлами торфяной почве с внесением известковых и термоактивированных вермикулит-лизардитовых отходов показан на рис. 68. Оказалось, что внесение в почву термоактивированных отходов способствует большей скорости роста растений по сравнению с таковым с известью, однако меньшей – по сравнению с незагрязненным торфом.

Визуализация проведенного эксперимента приведена на рис. 69.

Табл. 68. Биомасса (БП) и длина проростков (Д) райграса многолетнего на торфяной почве с разными добавками, содержание элементов в растениях (мг кг⁻¹, n=5). Среднее ± стандартное отклонение; n, число повторностей. Разные буквы показывают значимое различие между обработками для каждого показателя отдельно (Tukey test, p ≤ 0.05). Анализ растений в контроле выполнен в одной повторности из-за недостатка их биомассы

Обработка*	БП, мг растение ⁻¹ (n=5)	Д, см (n=30)	Cu	Ni	Co
Контроль	0.27±0.10 a	2.4±0.52 a	87	1022	38
L+F	3.3±0.39 b	8.0±1.3 b	48±4.3 a	117±13 a	10±1.0 a
L+F+W1	4.0±0.41 bc	8.9±1.4 b	46±3.2 a	103±11 ab	8.6±0.39 ab
L+F+W2	4.5±0.51 cd	9.0±.3 b	60±20 a	92±6.9 b	7.1±2.0 b
L+F+W3	4.9±0.74 d	10±3.0 c	50±6.6 a	88±8.8 b	8.5±1.5 ab
Безвредно			6–7 ^s	≤8 ^s	0.06-0.27 ^{ss}
Фитотоксично			≥20–30 ^{ss}	≥80 ^s	

* Контроль, торфяная почва без внесения отходов; L, известковые отходы (10% веса); F, удобрение с макро- и микроэлементами (0.4 г кг⁻¹); W1, крупные вермикулит-лизардитовые отходы (10% веса); W2, мелкие вермикулит-лизардитовые отходы (10% веса); W3, крупные термоактивированные при 700 С вермикулит-лизардитовые отходы (10% веса);

^s Reuter, Robinson (1997), ^{ss} Kabata-Pendias, Pendias (1992), ^{ss} Kabata-Pendias, Mukherjee (2007)

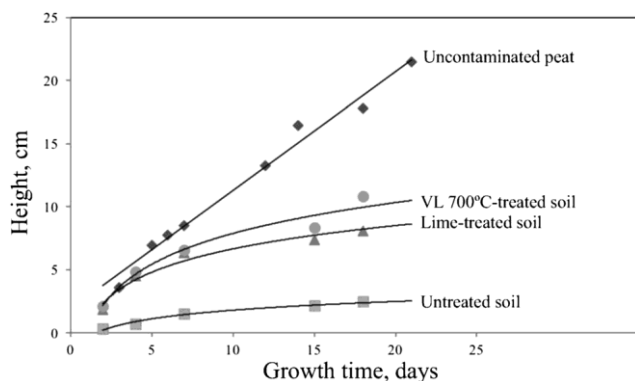


Рис. 68. Изменение высоты (длины) проростков райграса многолетнего на разных субстратах: незагрязненный торф (uncontaminated commercial peat); торфяная почва: с термоактивированными (VL, thermo-activated waste), известковыми (lime waste) отходами, контроль - торфяная почва без добавок (untreated soil)

Следовательно, термоактивированные вермикулит-лизардитовые и известковые отходы, внесенные в загрязненные металлами торфяную почву, способствуют снижению содержания их обменных форм металлов и росту растений.



Treatments:

- 1) Untreated
- 2) Lime + fertilizer
- 3) Lime + fertilizer + coarse vermiculite-lizardite
- 4) Lime + fertilizer + fine vermiculite-lizardite
- 5) Lime + fertilizer + coarse vermiculite-lizardite, 700 °C

Рис. 69. Рост райграса многолетнего на торфяной почве с разными вариантами обработок (1, загрязненная металлами – контроль; 2, известковые отходы + минеральное удобрение; 3, известковые отходы + удобрение + вермикулит-лизардитовые отходы крупных размеров; 4, известковые отходы + удобрение + вермикулит-лизардитовые отходы мелких размеров; 5, известковые отходы + удобрение + термоактивированные вермикулит-лизардитовые отходы крупных размеров)

Содержание обменного Ni в контрольной почве (без внесения отходов) и в растениях оказалось наибольшим по сравнению с внесением отходов. Выполнен пошаговый регрессионный анализ для выявления связи содержания Ni в листьях растений, их биомассой и длиной проростков. В анализ включили все варианты обработок торфяной почвы, но исключили - контрольный (возможность искажения регрессии высоким содержанием некоторых металлов в проростках растения). Оказалось, что содержание Ni в листьях растения хорошо объясняет изменение биомассы проростков и их длины, $R^2=0.62-0.69$ (рис. 70).

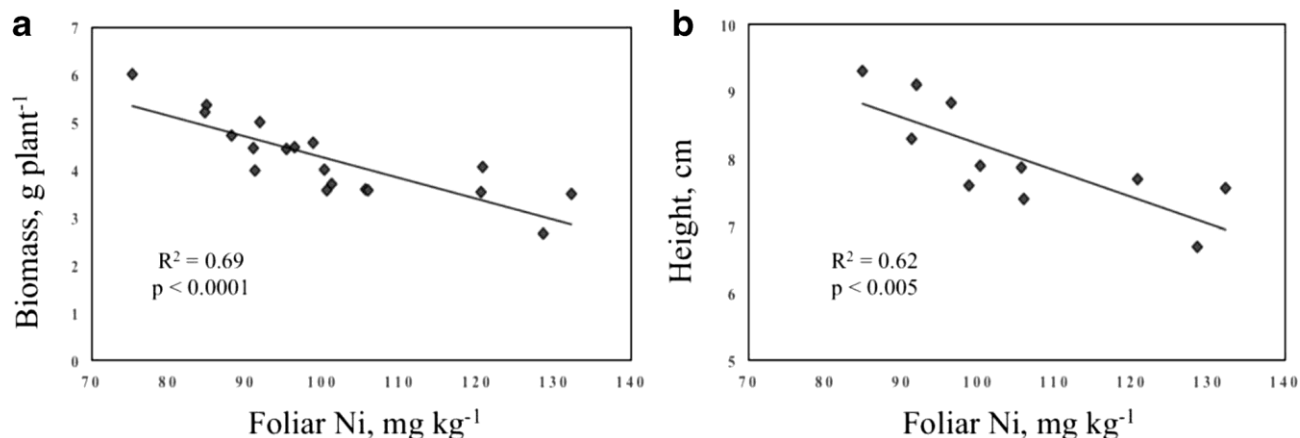


Рис. 70. Взаимосвязь содержания никеля (Ni) в листьях райграса многолетнего и его биомассой (a) и длиной проростков (высотой, b) на торфяной почве с внесением известковых и вермикулит-лизардитовых отходов (контроль исключен, Ni >1000 мг кг⁻¹).

Кроме того, содержание Ni и Co в райгресе на торфяной почве с внесением отходов

оказалось выше их безвредного уровня для этих растений, приведенных в исследованиях других авторов (табл. 68). Иными словами, в обогащенной отходами торфяной почве фитотоксичность Ni и Co оставалась довольно высокой. Более того, порог фитотоксичности Cu и Ni, приведенного в работах других авторов, составил $\geq 20-30$ мг кг⁻¹ и ≥ 80 мг кг⁻¹, было существенно ниже такового в изученных побегах райграса. Отмечают также, что большинство видов растений на почвах с высокой концентрацией Cu накапливают его более чем 20 мг кг⁻¹ (Kabata-Pendias, Pendias, 1992). В исследуемых нами растениях содержание Cu было немного больше показателя EC₉₅ (47 мг Cu кг⁻¹), приведенного в работе (Verdejo et al., 2015), но значимого влияния на их рост этот металл не оказывал. Следовательно, рост растений на загрязненных металлами почвах подвержен меньшему влиянию Cu, а Ni и Co - большему.

Следует отметить также, что внесение термоактивированных промышленных отходов в почву способно эффективно снижать ее фитотоксичность. При этом надо понимать, что, с одной стороны, процесс термоактивации отходов (при 700°C) является энергоемкой процедурой (экономически затратно), а с другой – острая необходимость рекультивации прилегающей к Cu/Ni заводу территории, площадь которой составляет почти 21000 га (Kozlov, Zvereva, 2007).

Итак, внесение известковых и вермикулит-лизардитовых промышленных отходов в торфяную загрязненную металлами почву способствовало повышению их рН, что приводило к снижению содержания обменных форм металлов, а значит- снижению их и фитотоксичности. Наибольшая эффективность внесения промышленных отходов в почву показана с использованием извести и крупных по размеру термоактивированных вермикулит-лизардитовых отходов.

6.4. Экологическая оценка гипсования загрязненных металлами почв для снижения их фитотоксичности

Загрязнение почв металлами стало серьезной экологической опасностью почти во всех странах мира (Teh et al., 2016). Особую тревогу, как мы подчеркивали выше, вызывает накопление металлов в почвах близ заводов по выплавке цветных металлов. Такая информация обобщена в многочисленных исследованиях (Ettler, 2016). Наличие металлов в почвах усугубляется тем, что они могут быть «вторичными источниками загрязнения» и, тем, самым, представлять серьезную опасность для окружающей среды (Luo et al., 2014).

Полезным агентом для снижения биодоступности металлов в загрязненных почвах является известь, которая приводит к образованию новых твердых фаз (осаждение или соосаждение металлов) или взаимодействию с почвенными частицами (например, адсорбция металлов). Известь (CaCO_3) широко используется для очистки (ремедиации) загрязненных металлами кислых почв (Pardo et al., 2018), но ее применение на поверхности почвы может приводить к аккумуляции в слоях в нижних (низкая растворимость, 0.015 г л^{-1}). В умеренном климате загрязнение почвы цветными металлами от металлургических заводов затрагивает как верхний, так и нижние слои почвы (Воробейчик, Кайгородова, 2017). Поэтому для разработки эффективного снижения токсичности металлов в нижних слоях почвы важно принимать во внимание климатические условия.

Другая соль кальция - гипс ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) характеризуется относительно высокой растворимостью в воде ($2.3\text{-}2.8 \text{ г л}^{-1}$) и, тем самым, имеет определенное преимущество в качестве добавки к загрязненной металлами почве по сравнению с известью. Гипс широко используется в качестве мелиоранта для снижения кислотности почв, в том числе и их нижних слоев (Meriño-Gergichevich et al., 2010). В ряде исследований гипс был предложен как добавка к почве для снижения фитотоксичности металлов (Abbas et al., 2017; Rehman et al., 2017), однако их проводили на исходно незагрязненных металлами почвах (в лабораторных условиях вносили возрастающее содержание металлов в виде растворимых солей). Следует отметить, что этот подход неоднократно подвергался критике из-за сложности экстраполяции полученных результатов на реально длительно загрязненных почвах (Neaman et al., 2020; Santa-Cruz et al., 2021 a, b). Можно указать лишь одно исследование о внесении гипса в загрязненную горнодобывающей промышленностью почву (González-Núñez et al., 2015). К тому же, имеется противоречивая информация об эффективности гипса, внесенного на поверхность почвы, для снижения токсичности металлов в ее нижних слоях.

Следует отметить, что на смену понятия «химическая бомба замедленного действия» (Stigliani et al., 1991) пришла новая концепция - «геохимической опасности отложенного действия» (Chen et al., 2005). Геохимическая опасность возникает, когда накопленные в почве загрязняющие вещества (например, металлы) реактивируются со временем и высвобождаются из-за изменения химических условий (Zheng et al., 2015). Изменение химического состояния в почве может быть спровоцировано рядом факторов (например, изменение климата), которые, в свою очередь, влияют и на биодоступность металлов (Paltseva, Neaman, 2020).

Считают также, что так называемые «неправильные» методы восстановления почвы могут представлять опасность для окружающей среды из-за их влияния на ее химический состав. Известно, что гипс является нейтральной солью и его внесение не оказывает существенного влияния на pH почвы (Meriño-Gergichevich et al., 2010). При внесении гипса в почву ионы кальция вытесняют металлы из ее обменного комплекса (они не иммобилизуются твердой фазой), а при внесении извести - такой реакции не происходит. Следовательно, внесение гипса в загрязненную металлами почву может способствовать высвобождению их биодоступных форм, что создаст, в свою очередь, и определенную опасность для окружающей среды. Поэтому наше исследование было нацелено на изучение влияния гипса на рост растений на загрязненных металлами почвах, что является первой попыткой понимания его влияния на окружающую среду.

Материалы и методы исследования

Район отбора почвенных образцов

Исследовали дерново-подзолистая почву (Retisols, silt loam Retisols, IUSS Working Group WRB, 2015) в окрестностях Среднеуральского медеплавильного завода (N 56°51'0.8" / E 59°54'25.6"; Екатеринбургская область, г. Ревда). Завод выбрасывает в атмосферу (с 1940 г.) обогащенные различными металлами (Cu, Cd, Pb, Zn и др.) твердые частицы. Оказалось, что наиболее загрязненные металлами почвы локализованы в западном направлении от завода (Сморкалов, Воробейчик, 2011; Prudnikova et al., 2020). Поэтому образцы лесной подстилки (гор. О, ~10 см, n=14) и верхнего минерального слоя почвы (гор. А, 0-10 см, n=15) отбирали вдоль западного градиента загрязнения от завода (расстояние 1, 2, 6, 30 и 33 км). На каждом выбранном расстоянии отбирали образцы подстилки и минерального слоя почвы в 3-х пространственно-удаленных точках (n=2). Образцы затем подсушивали на воздухе и усредняли. Почву минерального слоя просеивали (ячейки 2 мм), из лесной подстилки удаляли крупные фрагменты (шишки хвойных деревьев, ветки).

Значение pH растительной подстилки (1:25) и минерального слоя почвы (1:5) определяли в водной суспензии и в растворе 0.01 М CaCl₂ (почва:раствор = 1:2.5, гор. А и 1:25, гор. О). Общее содержание металлов (Cu, Cd, Pb и Zn) в почве анализировали методом ICP-OES (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, Agilent 5110, USA). Известно, что для определения содержания растворимых форм металлов в почве, а также значения ее pH, часто используют раствор 0.01 М CaCl₂ (Kim et al., 2015). Поэтому содержание растворимых элементов (металлов) определяли в растворе 0.01 М CaCl₂

(почва:раствор = 1:2.5, гор. А и 1:25, гор. О). Полученную суспензию перемешивали в течение 120 минут и фильтровали через беззольный бумажный фильтр. Фильтрат подкисляли несколькими каплями концентрированной азотной кислоты и анализировали на содержание растворимых форм металлов методом ICP-OES (PerkinElmer Avio 200).

Обработка почвы

В растительную подстилку и минеральный слой почвы каждой исследуемой точки вносили гипс (3% массы), контроль - без внесения гипса. Доза внесенного гипса соответствовала рекомендованной (Chen, Dick, 2011). Мощность органического слоя почвы (гор. О) на изучаемой территории принимали равным 10 см (Korkina, Vorobeichik, 2018), плотность составляла 600 кг м^{-3} , что эквивалентно внесению 18 т гипса га^{-1} . Экспериментальные и контрольные варианты почвы еженедельно увлажняли дистиллированной водой для достижения насыщения и оставляли при комнатной температуре. Циклы увлажнения-высушивания проводили в течение месяца (имитация полевых условий), поскольку они оказывают влияние на состояние гипса в почве (Vargas et al., 2019).

Оценка растений

Райграс многолетний (*Lolium perenne* L.) выращивали (4 повторности) на необработанной (контроль) и обработанной гипсом почве (ISO 11269-2, 2005). Выбор райграса в качестве биоиндикатора основан на его высокой чувствительности к токсичности металлов (Grigorita et al., 2020) по сравнению с другими растениями – например, салатом (Verdejo et al., 2016). В сосуд с почвой каждого варианта высаживали 100 семян райграса и помещали в камеру с контролируемыми условиями (световой день 16 ч, фотосинтетически активная радиация $206 \pm 38 \text{ мкМ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$) на 21 сутки, каждые два дня почву опрыскивали дистиллированной водой.

По окончании эксперимента растения срезали и тщательно промывали водой в следующей последовательности: водопроводная, дистиллированная и снова дистиллированная. Затем растения высушивали в сушильном шкафу (70°C , 48 ч) и определяли их биомассу. Содержание металлов в растениях определяли с помощью ICP-OES (PerkinElmer Avio 200) в соответствии со стандартной процедурой сухого озоления при 600°C и их экстракцией из золы 2 М HCl (Kalra, 1998; Sadzawka et al., 2007).

В наших предыдущих исследованиях этих же образцов почвы (Prudnikova et al., 2020) упомянуто о невозможности оценивать влияние отдельного металла на рост растений. Поэтому мы рассчитали индекс загрязнения металлами почвы для каждой точки отбора (Воробейчик, Позолотина, 2003):

$$PI_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left(\frac{C_{ji}}{C_{jb}} \right), \text{ где}$$

PI_i , индекс загрязнения в i -й точке; C_{ji} , общее содержание j -ого металла в почве в i -й точке; C_{jb} , общее фоновое содержание j -ого металла; n , число анализируемых металлов. В нашей работе анализировали содержание 4-х элементов (Cu, Cd, Pb и Zn) в почве. Считаем, что содержание металлов в почве на расстоянии 33 км от плавильного завода является фоновым (Воробейчик, Кайгородова, 2017).

Индекс загрязнения был доза-зависимой переменной, длина и сухая масса побегов – переменными от индекса загрязнения. Эффективная концентрация 50% (EC_{50}) вдоль 95% доверительного интервала была оценена с использованием программы анализа взаимосвязи токсичности (Toxicity Relationship Analysis Program, TRAP, version 1.30a) (US EPA, 2015). Использовали Minitab Express 1.5.2 software и RStudio 1.2.1335 software.

6.4.1. Свойства загрязненной металлами дерново-подзолистой почвы

Значение pH растительной подстилки по мере удаления от источника загрязнения возрастало и на фоновой локации – оно было почти на единицу больше (~6), чем вблизи завода - около 5 (табл. 69). Однако в минеральном слое дерново-подзолистой почвы значение pH вдоль градиента загрязнения почти не менялось. Содержание металлов в исследуемых горизонтах почвы существенно снижалось по мере удаления от источника загрязнения и оно было наименьшим в фоновой зоне (30-33 км). Однако следует отметить, что содержание металлов в почве на расстоянии 2 км от завода было в 1.4-1.8 и 1.1-1.6 раза больше такового для расстояния 1 км (для гор. О и А соответственно). Следовательно, загрязняющие металлами атмосферные выбросы от завода оседают на поверхность почвы и преимущественно на расстоянии 2 км.

6.5. Влияние гипса на свойства загрязненной металлами дерново-подзолистой почвы и рост растений

Между значениями pH растительной подстилки и минерального слоя почвы без внесения гипса и с внесением выявлена регрессионная зависимость (рис. 71). Оказалось, что

внесение гипса в лесную подстилку способствовало статистически значимому ($p \leq 0.05$) снижению pH (рис. 71 а), а в минеральном слое – нет (рис. 71 б). Поскольку гипс (CaSO_4) является нейтральной солью, то его внесение в минеральный слой почвы не приводит к существенному изменению ее pH. Однако важно понимать, что внесение гипса в нижние слои может и не изменять их pH, но способствовать, например, осаждению алюминия в виде Al-гидроксисульфатных минералов и/или образованию ионов AlSO_4^+ , которые по сравнению со свободными ионами Al_3^+ менее токсичны для растений (Meriño-Gergichevich et al., 2010).

Табл. 69. Значение pH и общее содержание металлов в почве (Retisols) на разном расстоянии (Р) западного направления от медеплавильного завода (г. Ревда)

Р, км	Точка	pH _{H2O}	Металл, мг кг ⁻¹ / среднее для 3-х точек							
			Cu		Cd		Pb		Zn	
Растительная подстилка (гор. О, мощность 10 см)										
1	1	5.3	2798	3365	14	23	1768	2455	1005	1469
	2	4.8	3790		18		2401		1248	
	3	5.1	3507		38		3195		2153	
2	1	5.3	4313	4557	17	40	2534	4296	1387	2077
	2	4.8	4935		32		5100		1799	
	3	5.6	4423		72		5255		3046	
6	1	5.1	533	1563	10	16	514	878	1134	1151
	2	5.8	2199		19		1191		1326	
	3	5.3	1956		19		928		993	
30	1	5.5	82	71	2.2	2.4	84	81	173	190
	2	5.5	61		2.7		78		206	
33 (фон)	1	6.1	53	58	1.6	1.7	47	69	136	198
	2	5.9	64		1.9		89		275	
	3	5.9	56		1.5		72		182	
Минеральный слой (гор. А, 0-10 см)										
1	1	5.1	645	817	3.1	3.8	76	226	207	272
	2	4.8	798		3.3		227		245	
	3	4.9	1009		5.1		376		363	
2	1	4.8	776	1191	4.9	6.0	35	114	212	308
	2	5.2	1364		7.7		164		323	
	3	5.1	1434		5.5		143		388	
6	1	5.5	192	216	2.6	2.9	17	43	198	287
	2	5.1	150		2.2		34		259	
	3	5.0	305		4.0		77		403	
30	1	5.4	48	39	0.73	0.61	28	25	110	91
	2	5.0	32		0.45		23		86	
	3	5.4	36		0.64		24		77	
33 (фон)	1	5.0	34	33	0.47	0.62	25	22	99	97
	2	5.0	30		0.92		20		120	
	3	4.7	34		0.46		20		73	

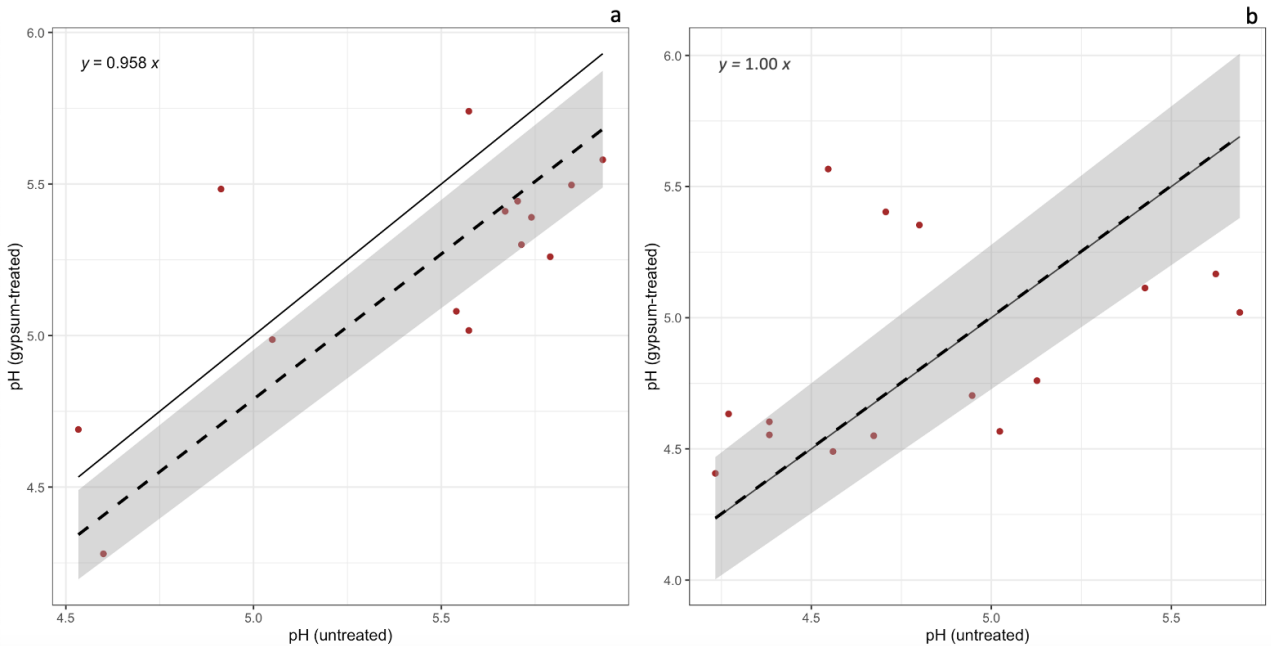


Рис. 71. Регрессионная зависимость между значениями pH (определено в растворе 0.01 М CaCl₂) с внесением (treated, 3% массы) и без внесения (untreated) в растительной подстилке (**a**, n=14) и минеральном 10-см слое дерново-подзолистой почвы (**b**, n=15). Кружки - среднее (n=3), пунктирная линия - регрессия ($y=ax$), серая область - 95% интервал, сплошная линия - уравнение $y=x$

Далее, оценивали массу и длину побегов райграсса на растительной подстилке и минеральном слое дерново-подзолистой почвы с разным индексом загрязнения металлами и внесением гипса. Оказалось, что показатели роста растений на органическом и минеральном слоях почвы с внесением гипса были выше контрольных (без внесения гипса) только для вариантов с низким индексом загрязнения: <30 для гор. О и <8 для гор. А (рис. 72). К тому же выявлено, что эффективная концентрация индекса загрязнения металлами (EC₅₀), влияющая на показатели роста растений на необработанной и обработанной гипсом лесной подстилке и минеральном горизонте, были статистически не значимы (рис. 73). Следовательно, есть основание считать, что внесение гипса в загрязненную металлами почву не снижает эффективно ее фитотоксичность.

В райграссе на растительной подстилке и минеральном горизонте загрязненной металлами дерново-подзолистой почвы с внесением и без внесения гипса, определяли содержание кальция (Ca), калия (K), марганца (Mn), кадмия (Cd), меди (Cu), свинца (Pb) и цинка (Zn). Оказалось, что содержание Ca и K в растениях на почве с гипсом (гор. О и А) значительно больше, чем без его внесения (рис. 74 а, d; 75 а, d). Ранее было показано, что

высокое содержание Са в растениях на загрязненных металлами почвах предотвращало потерю К из клеток, что, в свою очередь, улучшало целостность их мембран (Tuna et al., 2007). Известно также, что Са способствует защите растений от токсичности металлов, например, путем активации антиоксидантов, необходимых для целостности их клеточных мембран (Tian et al., 2011; Rahman et al., 2016).

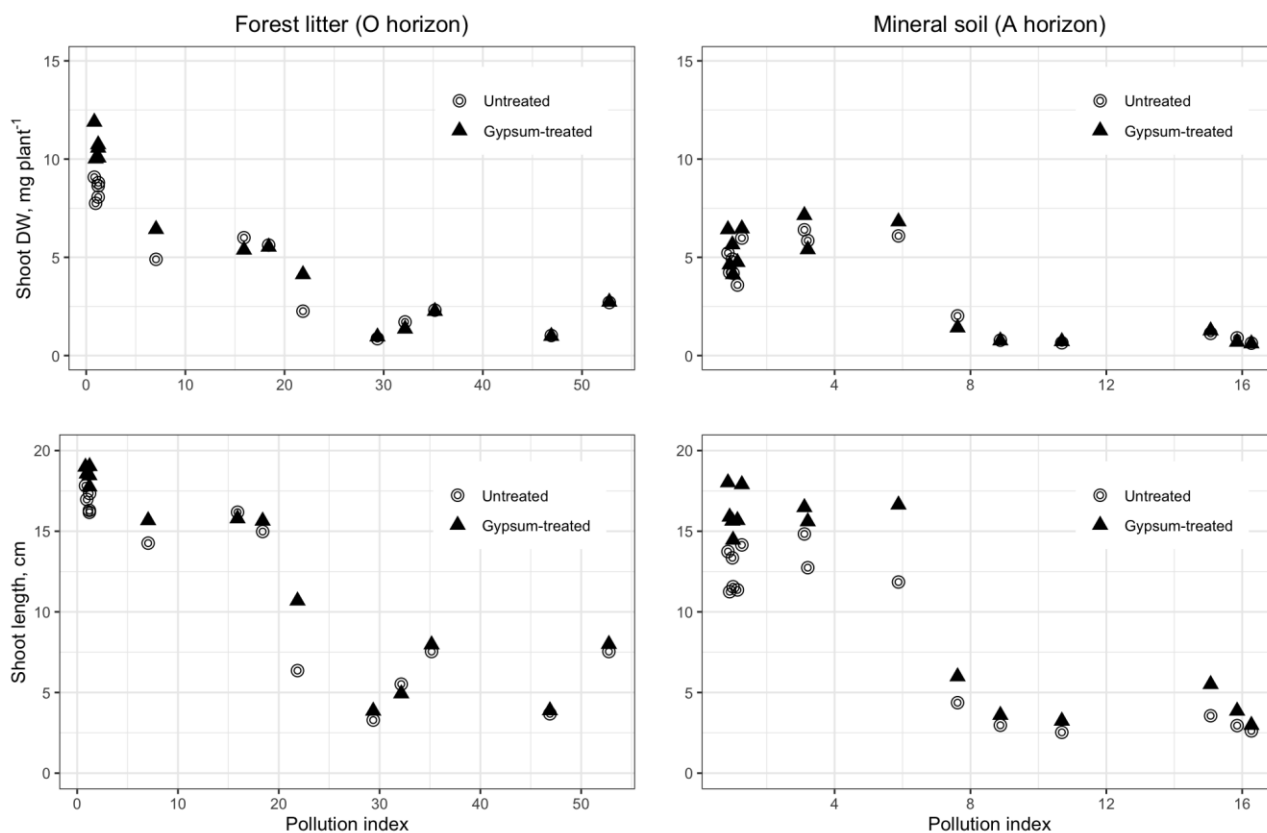


Рис. 72. Сухая масса (shoot dry weight, мг / растение) и длина побегов райграсса (shoot length, см) на растительной подстилке (гор. О, справа) и верхнем минеральном слое (гор. А, слева) дерново-подзолистой почвы с разным индексом загрязнения тяжелыми металлами (pollution index) с внесением гипса (Gypsum-treated) и без его внесения (Untreated)

И хотя содержание Са в растениях на исследуемой почве с гипсом было выше, чем без него (рис. 74 а, 75 а), увеличение показателей роста растений в присутствии гипса было незначительным (рис. 72). Возможно, это связано с повышенным поглощением Cu, Cd, Pb и Zn райграссом на почве с гипсом (рис. 74 с, в, f, g; 75 с, в, f, g). Высокое содержание этих металлов в растениях будет увеличивать их фитотоксичность даже при высоком содержании Са в растениях. Кроме того, содержание Mn в растениях на почве с гипсом (гор. О и А) было почти на порядок больше, чем без его внесения (рис. 74 е, 75 е). Считают, что повышенное

содержание Mn в растениях (>30–400 мг кг⁻¹ для *Lolium*) могло также способствовать их фитотоксичности (Reuter, Robinson, 1997).

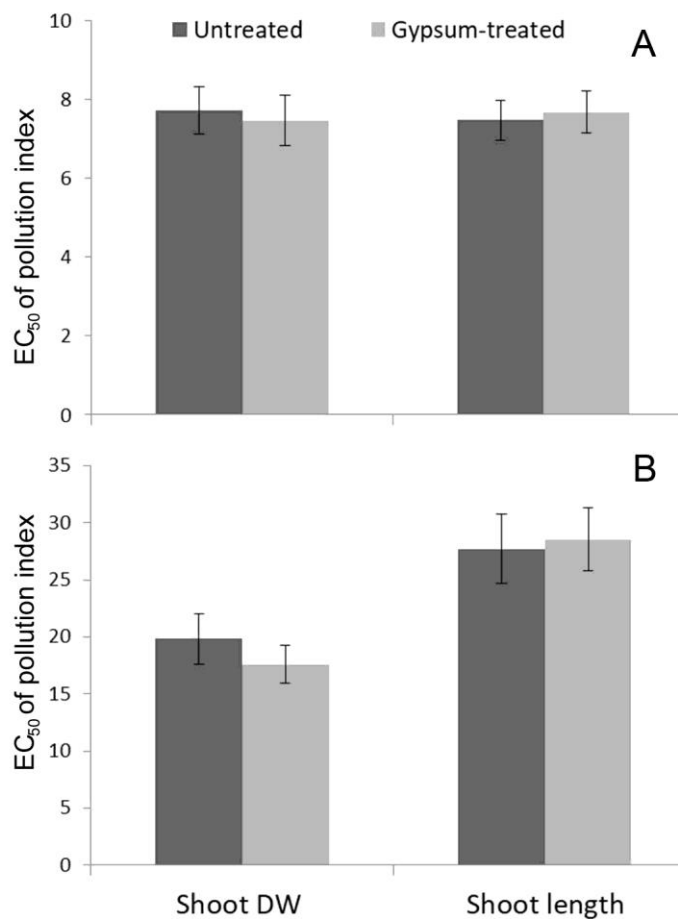


Рис. 73. Эффективная концентрация индекса загрязнения металлами (EC₅₀) и сухая масса (shoot dry weight, мг / растение), длина побегов райграсса (shoot length, см) на растительной подстилке (А) и верхнем минеральном слое (В) дерново-подзолистой почвы с внесением гипса (Gypsum-treated) и без его внесения (Untreated) и значение 50% эффективной концентрации (EC₅₀) индекса загрязнения металлами ($p \leq 0.05$)

Высокое содержание Mn, Cu, Cd и Zn в растениях на почве с гипсом (гор. О, А) можно объяснить их вытеснением из почвенного обменного комплекса ионом Ca. Этот механизм наиболее вероятен для Cd, Mn и Pb, поскольку содержание их растворимых форм в почве с гипсом выше (гор. А), чем без него (рис. 76). Эти результаты согласуются с исследованиями, в которых показано, что растворимые формы металлов служат хорошим предиктором отклика растений (Lillo-Robles et al., 2020). Кроме того, внесение сульфат-ионов (обработка гипсом) может влиять на фитодоступность металлов за счет образования в почвенном растворе металлосульфатных комплексов. Так показано, что растения

эффективно поглощают из почвы комплекс CdSO_4 и свободный ион Cd^{2+} (McLaughlin et al., 1998). Следует отметить также, что информации о связи содержания (состава) металлов в почве и поглощении их разными растениями крайне мало (Nolan et al., 2003).

Оказалось, что содержание растворимой фракции Cu и Zn в растениях на почве (гор. А) не было удовлетворительным показателем их биодоступности для растений. Так, содержание растворимых форм Cu и Zn в растениях было одинаковым в почве с гипсом и без его внесения (рис. 76), однако их общее содержание – существенно различалось (рис. 74 с, 75 с).

Следовательно, содержание растворимых форм изученных металлов в гор. О с гипсом и без него оказалось одинаковым (данные не показаны), однако их содержание в растениях на почве (с гипсом и без него) различалось существенно. Эти результаты могут свидетельствовать о том, что растворимая фракция металлов в органогенных почвах не является хорошим предиктором их поглощения растениями (сильная адсорбция металлов органическим веществом).

Итак, проведенные нами исследования с загрязненной металлами дерново-подзолистой почвой свидетельствуют о слабом влиянии гипсования на снижение ее фитотоксичности. Растворимые формы металлов в почвах являются хорошими индикаторами ее фитотоксичности, однако для органогенных почв и почвенных слоев – не являются (высокая адсорбция металлов органическим веществом). Вместе с тем, ряд исследований выявило смягчающее действие гипса на фитотоксичность Cd и Pb в почвах (Abbas et al., 2017; Rehman et al., 2017). Так, Ca в условиях гидропоники снижает фитотоксичность Cu (Luo et al., 2008) и Cd (Guo et al., 2018) в результате конкуренции между ионами Ca и этими металлами в корнях растений (Selles et al., 2021). Модель биотических лигандов (Biotic Ligand Model) учитывает такую конкуренцию ионов на корнях растений именно в условиях гидропоники (Raquin et al., 2002). Для почвенных условий предложена другая модель наземных биотических лигандов (Terrestrial Biotic Ligand Model) (Thakali et al., 2006), которую тестировали только с одноразовым внесением металлов в почву, а не длительно загрязненных (Smolders et al., 2009). В целом, наше исследование выявило, что внесение гипса в почву не снижало фитотоксичности загрязняющих ее металлов. Гипс способствовал вытеснению загрязняющих металлов из обменного комплекса почвы и, тем самым, их большему поглощению растениями.

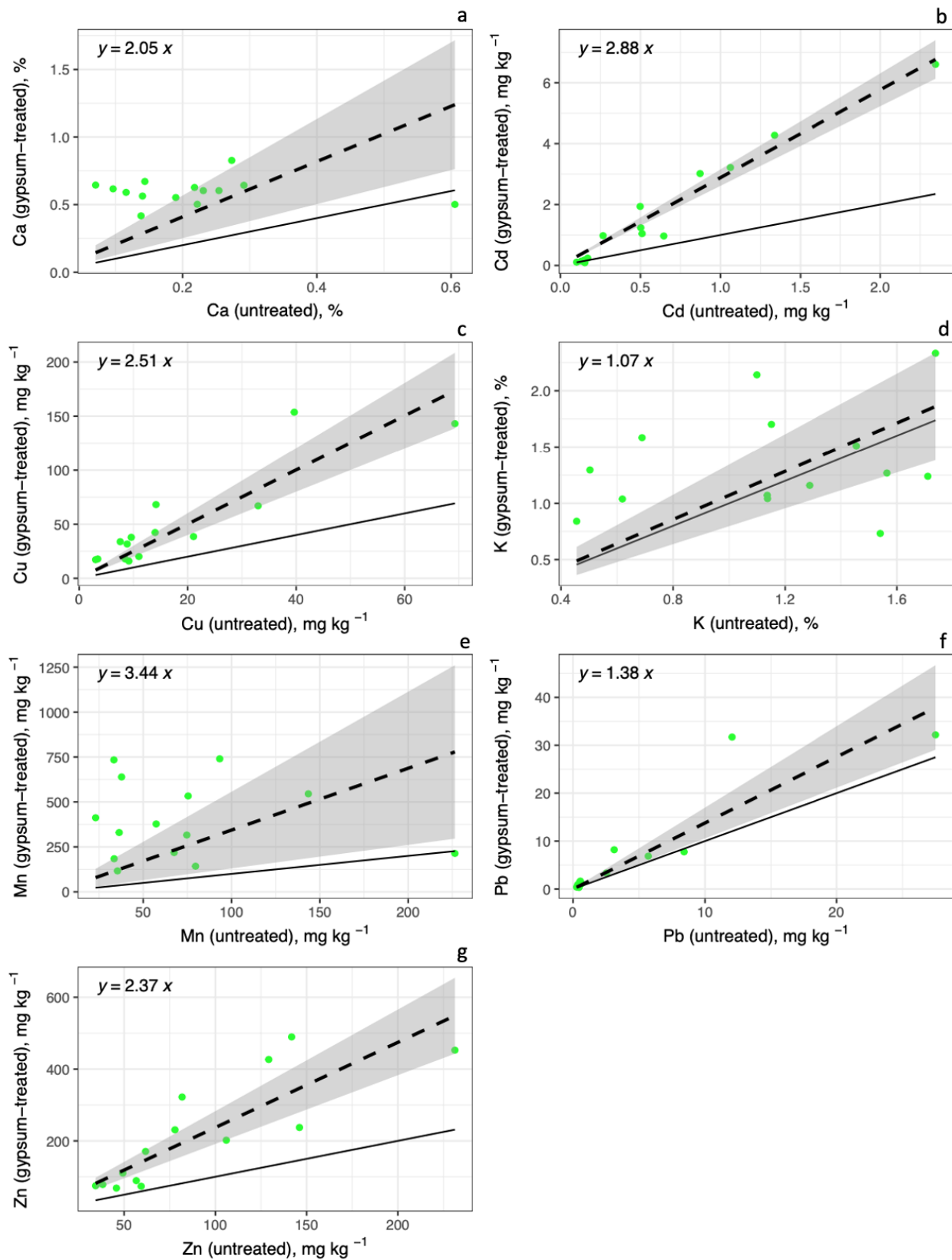


Рис. 74. Содержание кальция (Ca, **a**), кадмия (Cd, **b**), меди (Cu, **c**), фосфора (P, **d**), марганца (Mn, **e**), свинца (Pb, **f**), цинка (Zn, **g**) в райграсе на растительной подстилке дерново-подзолистой почвы обработанной и необработанной гипсом. Кружки, среднее значение ($n=4$); прерывистая линия, регрессия $y=ax$; серая область, 95% интервал вероятности; сплошная линия, уравнение $y=x$

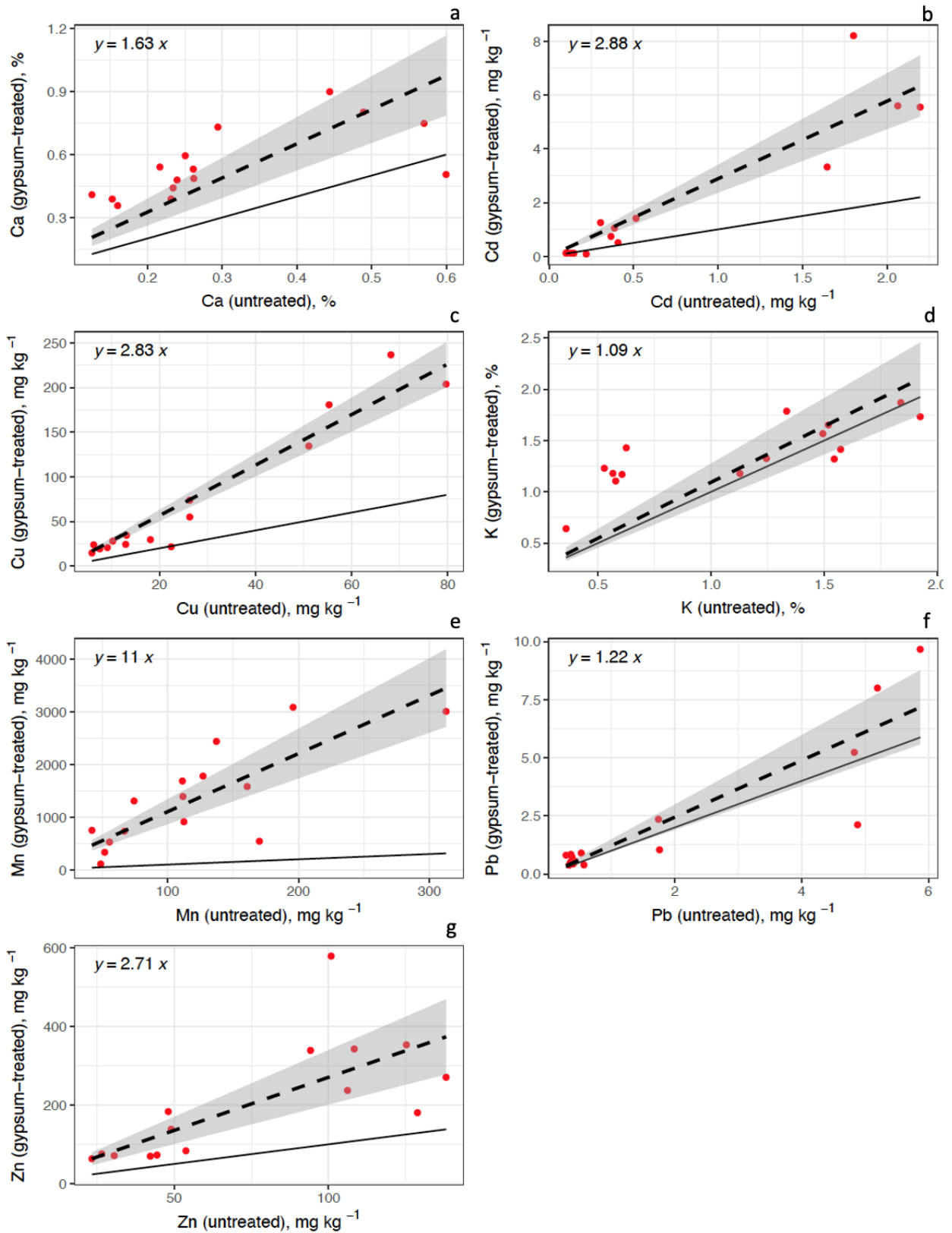


Рис. 75. Содержание кальция (Ca, **a**), кадмия (Cd, **b**), меди (Cu, **c**), фосфора (P, **d**), марганца (Mn, **e**), свинца (Pb, **f**), цинка (Zn, **g**) в райграсе на минеральном горизонте дерново-подзолистой почвы обработанной и необработанной гипсом. Кружки, среднее значение ($n=4$); прерывистая линия, регрессия $y=ax$; серая область, 95% интервал вероятности; сплошная линия, уравнение $y=x$

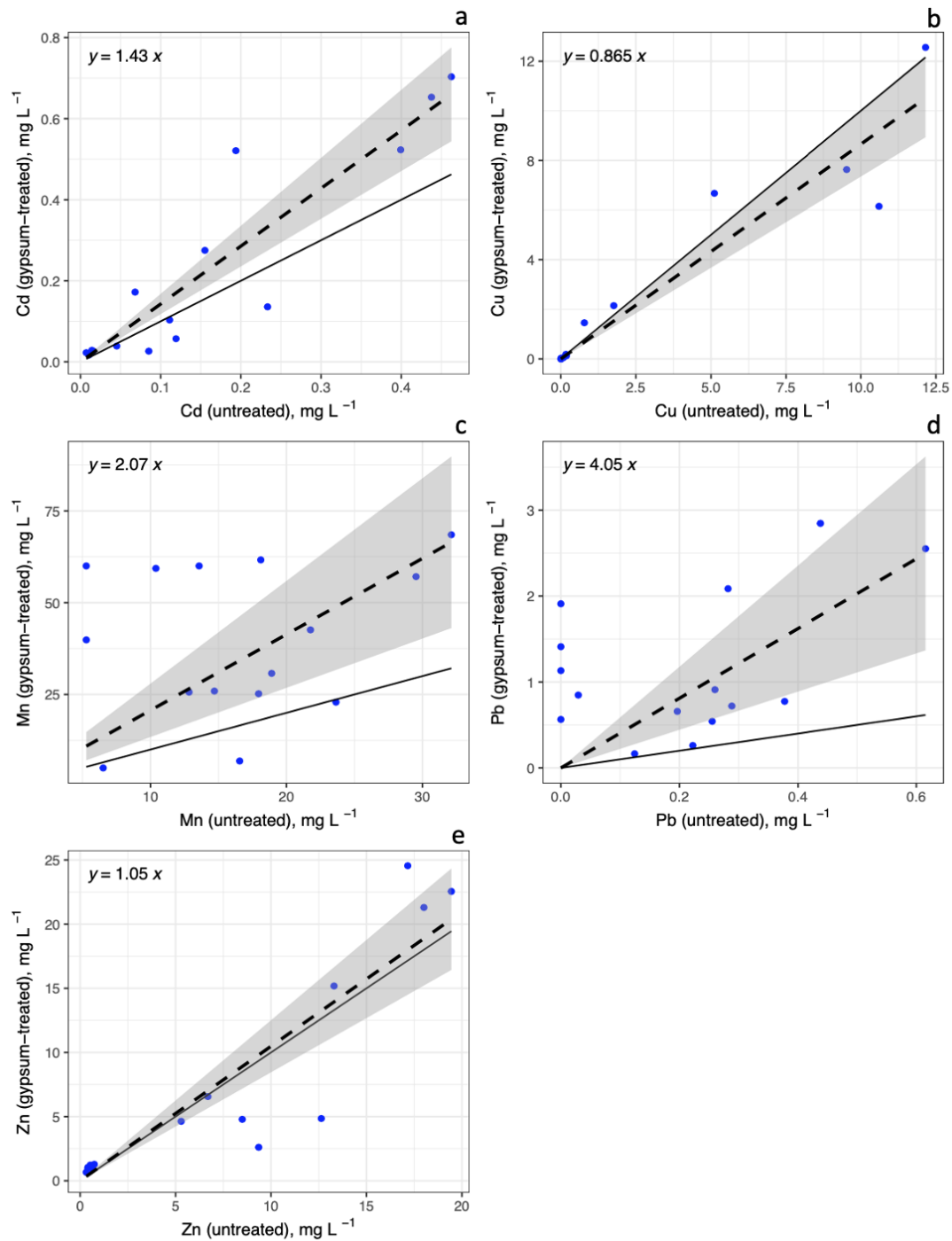


Рис.76. Содержание растворимых форм кадмия (Cd, **a**), меди (Cu, **b**), марганца (Mn, **c**), свинца (Pb, **d**), цинка (Zn, **e**) в райграсе на минеральном горизонте дерново-подзолистой почвы обработанной и необработанной гипсом. Кружки, среднее значение (n=4); прерывистая линия, регрессия $y=ax$; серая область, 95% интервал вероятности; сплошная линия, уравнение $y=x$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Антропогенное воздействие на наземную экосистему затрагивает, прежде всего, почву и растительность. Изменение свойств почвы в результате этого воздействия приводит и к изменению растительности (например, угнетение, смена доминирующих видов). Поэтому наше исследование было связано в первую очередь с оценкой экологического состояния почвы в городе. Развитие современного города отягощено запечатыванием поверхности почвы, ее разнообразным органическим и неорганическим загрязнением, накоплением патогенных организмов и сменой землепользования. Известно, что городские почвы классифицируют согласно их локализации в функциональной зоне, например, промышленной, селитебной или рекреационной. И если об ухудшении свойств почвы и накоплении в ней загрязнителей в промышленных и селитебных зонах разных городов накоплен значительный экспериментальный материал, то сведения о состоянии таковой в рекреационных зонах и, прежде всего, в зеленых инфраструктурах (лесопарки, парки, скверы) крайне мало. К тому же, почвы зеленой инфраструктуры города часто мало нарушены, а это, в свою очередь, позволит проследить их начальное изменение под влиянием города по сравнению с фоновыми аналогами и найти решение их сбалансированного функционирования и, тем самым, способности обеспечивать экосистемные сервисы.

Важно, что наша работа была сфокусирована на комплексном исследовании почвенных физических, химических и биологических, в том числе и микробных, свойств в сочетании с фитоценоотическими характеристиками, которые позволили наиболее полно оценить функционирование важного компонента наземной экосистемы – почвы. Изучен и важный экологический аспект развития города, связанный с использованием почвоподобных материалов для конструирования городских почв с целью повышения их качества для произрастания зеленых насаждений и обеспечения экосистемных сервисов.

Одними из серьезных загрязнителей городской почвы являются тяжелые металлы, среди которых наибольшую опасность для человека представляет свинец. В нашем исследовании уделено большое внимание содержанию этого и других металлов (Zn, Cd, Ni, Cu, Cr, Mn, As, Hg) в городской почве, в том числе и их растворимым (доступным) формам, а также их способности мигрировать по почвенному профилю и накапливаться в нем. Распределение и накопление тяжелых металлов в почве существенно зависит от антропогенной нагрузки, индицируемой близостью автомагистралей и уплотнением верхнего почвенного слоя, также ее химическими свойствами (например, значение pH и содержание

органического вещества).

Именно тяжелые металлы, содержащиеся в выбросах промышленных предприятий (Pb, Ni, Cu, Zn, Cd, As), оседают с твердыми частицами атмосферных выпадений на почву, накапливаются в ней и, тем самым, наносят вред окружающей растительности. На территории России, где расположены крупные промышленные предприятия по выплавке металлов, в том числе и цветных, расположены в основном в северных широтах, где локализованы «хрупкие» в экологическом отношении почвы (например, Мурманская и Свердловская области). Поэтому наши исследования были связаны с почвой импактных зон промышленных предприятий, локализованных в этих и других областях и регионах. Большой пласт нашей экспериментальной работы был связан и с изучением загрязненных металлами (Cu, Pb, Zn, Cd, As) почв центральных районов Чили, в которых расположен крупнейший медеплавильный завод. Выбросы этого промышленного предприятия уже на протяжении многих лет загрязняют обширную территорию, на которой проживает значительное количество жителей. Загрязнение почв в этом районе тяжелыми металлами активно изучается многими исследователями, однако в нашей работе продемонстрирован расчет оценки экологического риска от полиметаллического загрязнения почв, а также их неканцерогенного и канцерогенного (для As) рисков для здоровья человека, что особенно важно и, значит, востребовано для других районов, страдающих от промышленного загрязнения.

Еще одним важным аспектом выполненной работы является изучение подходов для снижения содержания токсичных для растений тяжелых металлов в почве зон влияния промышленного предприятия. Эти подходы связаны с внесением в почву разных добавок (например, биоугля, известковой или доломитовой извести) в сочетании с разными формами и размерами железистых препаратов. В целях снижения фитотоксичности загрязненных металлами почв особое внимание уделено использованию отходов промышленного производства (например, вермикулит-лизардитовые), в том числе и с учетом их разных размеров и способов обработки (например, термоактивирование).

Выполненная диссертационная работа является экологически многоплановой, направленной на познание функционирования почвы в условиях урбанизации и промышленного загрязнения. Экологическая оценка почвы основана на определении химических, физических и биологических, в том числе и микробных, почвенных показателей, выявлении их взаимосвязи и зависимости от эдафических факторов, а также возможности обеспечения экологических сервисов.

Теоретическая значимость работы связана со следующими важными аспектами. Во-первых, антропогенез приводит к существенному изменению землепользования, которое в условиях города способствует формированию новых почвенных разновидностей – городских почв, а в условиях промышленного влияния – химически нарушенных почв и даже технических пустошей. Во-вторых, антропогенное влияние на почву приводит к изменению ее физико-химических и биологических показателей, которое, в свою очередь, нарушает биологический круговорот, и прежде всего, биофильных элементов и приводит, тем самым, к формированию антропогенно измененных экосистем. В третьих, оценка экологических рисков от антропогенного влияния на важный компонент наземной экосистемы – почву позволит минимизировать экологическую опасность и разработать подходы для ее снижения и восстановления оптимального функционирования и, что особенно важно, - поддержания ее способности обеспечивать экосистемные функции.

Практическая значимость работы связана с разработкой методов оценки неканцерогенного и канцерогенного рисков потребления человеком тяжелых металлов (вдыхание пыли, попадание в организм частиц почвы, накопление металлов в волосах и ногтях ног) и общей оценки экологического риска от загрязнения почв тяжелыми металлами. Высокую практическую значимость имеют и разработанные подходы для снижения фитотоксичности загрязненных металлами почв, в том числе и с высоким содержанием органического углерода. Определенная ценность таких подходов связана с изучением применения разных добавок для загрязненной металлами почвы, в том числе и промышленных отходов, которые позволяют снизить ее фитотоксичность.

ВЫВОДЫ

1. Выявлено, что в дерново-подзолистой почве под дубовыми и хвойно-березовыми древостоями (ЛОС-ТСХА), локализованными вблизи автодорог (~75 м), плотность верхнего 10 см слоя возростала в среднем на 30%, а содержание металлов (Pb, Cu, Zn; их подвижные формы) - в 2-10 раз по сравнению с таковыми аналогами вдали (~500 м); при этом микробная активность (численность бактерий, скорость азотфиксации) и эмиссия CO₂ – напротив, снижались в среднем в 2-3 раза, на 40% и 1.3-3 раза соответственно, что свидетельствует о негативном антропогенном влиянии на зеленую инфраструктуру мегаполиса.

Показано, что в почвах городских лесопарков Москвы (всего 6) значение рН, содержание кальция, тяжелых металлов (Pb, Cu, Ni, Zn) и нитратного азота возростало в среднем на 0.2 единицы, 12%, 22-32% и 53% соответственно по сравнению с таковыми пригородных (фоновых) лесов, однако содержание почвенной микробной биомассы, скорость ее дыхания, удельная минерализация почвенного углерода, доступность углерода и азота почвенным микроорганизмам - снижалось в среднем на 24-32%, что с очевидностью указывает на изменение их функционирования и экологического статуса в экосистеме города.

2. Впервые предложен подход для оценки экосистемных сервисов и диссервисов лесопарковых зон мегаполиса в терминах изменения циклов биофильных элементов (CNP) и загрязнения почвы тяжелыми металлами и нитратным азотом. Для почв разных лесопарков города предложена количественная оценка экосистемных сервисов, иллюстрируемых баллами почвенного экологического индекса, которая, в свою очередь, может служить полезным критерием их экологической характеристики, в том числе и для принятия решений для устойчивого развития городов.

3. Впервые показано, что за продолжительный период (35 лет, 1981-2016 гг.) урбанизированных преобразований на территории Новой Москвы (220 км²) площадь естественных пастбищ, пашни и леса сократилась на 87, 18 и 9% соответственно. Конверсия лесных почв в городские газоны приводила к снижению их микробного дыхания и доли микробного углерода в общем органическом (в среднем в 4.4 раза и на 70%), а пахотных – напротив, увеличению этих показателей. Под влиянием урбанизации почвы лесов уплотнялись, значение их рН возростало в среднем на 3 единицы, а содержание почвенного углерода и азота - снижалось в 5 и 4 раза. Показано, что историческое землепользование

является одним из важных факторов, объясняющих пространственную изменчивость физико-химических и микробных свойств городских почв.

4. Выявлено, что мероприятия по реконструкции городского парка (на примере парка им. Артема Боровика, Москва) приводили к повышению содержания углерода и азота почвы (в среднем на 10% и в 2 раза) и значения ее pH (почти на единицу), но - снижению содержания калия в среднем на 30%. Показано, что земельный покров (газоны, клумбы, деревья, кустарники) и функциональное зонирование парка являются основными факторами пространственной изменчивости его почвенных свойств. Разработан подход для создания картосхем почвенных свойств зеленой инфраструктуры города с использованием открытого программного обеспечения Quantum GIS2.4 (метод обратного взвешивания расстояний), что может быть востребовано для прогнозирования изменений ее почвенного покрова, в том числе и при реконструкции.

5. Выявлено, что почвы промышленных и общественных зон Москвы по сравнению с фоновыми городскими лесами загрязнены тяжелыми металлами (Ni, Cu, Zn, Pb, Mn, Cd, As). Рассчитан индекс полиметаллического загрязнения почв разных функциональных зон мегаполиса и созданы картосхемы его распределения. Оказалось, что индекс множественного загрязнения тяжелыми металлами сопряжен с показателями буферности почвы, иллюстрируемой значением pH и гранулометрическим составом, что, в свою очередь, позволяет с большей точностью характеризовать устойчивость городских почв к этому загрязнению а значит – их способности обеспечивать экологические сервисы в условиях урбанизации.

6. Изучены химические и микробные свойства разных групп почвоподобных материалов (низинные торфы, донные отложения, городские культурные слои почвы и промышленно изготовленные смеси) для создания городских конструкторов Москвы в контексте выполнения ими экосистемных функций. Установлено, что высокая доля торфа (>75%) в городских почвенных конструкциях способствует избыточному поступлению CO₂ в атмосферу, а в культурных слоях почвы присутствуют потенциально патогенные грибы и тяжелые металлы, что можно считать их негативным экосистемным сервисом. Результаты наших исследований применимы для почвоподобных материалов в других городах мира и разных климатических зонах.

7. Изучено полиметаллическое загрязнение почв в зонах влияния медеплавильного завода (448 км²) в центральной части Чили. Предложен расчет экологического риска от загрязнения почв металлами. Составлены картосхемы общего содержания металлов в почве,

оценки экологического риска и почвенной фитотоксичности для изученной территории. Предложен расчет суточного поступления металлов из загрязненной почвы в организм взрослого человека и ребенка, позволяющий определить коэффициент их неканцерогенного (HQ) и канцерогенного (для As, CR_{As}) рисков. Оказалось, что на изученной территории значение HQ < 1.0 (минимальный риск), а CR_{As} > 1.0E-04 – риск для детей только раннего возраста (1-5 лет), для 6-18 лет – только в загрязненной зоне (1-2 км от завода). Выявлена взаимосвязь между суточным поступлением металлов в организм человека и их содержанием в его волосах и ногтях ног.

8. Предложены подходы для снижения фитотоксичности загрязненной выбросами промышленного предприятия торфяной эвтрофной почвы (г. Мончегорск, Мурманская обл.) и лесной подстилки пихтово-елового леса (г. Ревда, Свердловская обл.), основанные на внесении доломитовой муки, биоугля и железистых соединений. Показано, что внесение доломитовой муки в изученные субстраты (5% массы) способствует снижению их кислотности и содержанию обменных форм металлов, а сочетание этой добавки с железистыми соединениями (окислы Fe-Mn, железная пудра) не приводит к дополнительному снижению фитотоксичности почвы и лесной подстилки. Выявлено также, что внесение в почву наночастиц железа (≤ 100 нм) не приводит к существенному снижению ее фитотоксичности по сравнению с другими железистыми препаратами.

9. Показано, что внесение известковых (10% массы) и мелких, крупных и термоактивированных (700°C) вермикулит-лизардитовых промышленных отходов (10% массы) в торфяную загрязненную металлами кислую почву (г. Мончегорск, Мурманская обл.) способствовало снижению содержания обменных форм меди, никеля и кобальта, повышению ее pH (почти до нейтральных значений), что, в свою очередь, снижало почвенную фитотоксичность. Наибольшая эффективность обработки почвы оказалась с известковыми и крупными термоактивированными вермикулит-лизардитовыми отходами местного производства, что индицирует их экологическую значимость. Внесение гипса (3% массы) в загрязненную металлами дерново-подзолистую почву (органический и минеральный горизонты; г. Ревда, близ Екатеринбурга) способствовало их вытеснению из обменного почвенного комплекса и, тем самым, поглощению испытываемыми растениями (повышение фитотоксичности почвы). Выявлено также, что растворимые формы металлов в минеральном слое почвы могут служить удовлетворительным показателем фитотоксичности, а в органическом – нет (сильная сорбция металлов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абакумов Е.В., Лемякина А.Э., Титов В.О., Ващук А.Э., Гузов Ю.Н., Федорова И.В., Благих И.А., Достов В.Л., Шестакова Е.Н. Монетизация экосистемных услуг российской Арктики и оценка инвестиционных рисков // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 9. С. 51-57.
2. Ананьева Н.Д. Микробиологические аспекты самоочищения и устойчивости почв. 2003. Изд-во Наука. 223 с.
3. Ананьева Н.Д., Иващенко К.В., Сушко С. В. Микробные показатели городских почв и их роль в оценке экосистемных сервисов (Обзор) // Почвоведение. 2021. № 10. С. 1231-1246.
4. Ананьева Н.Д., Сусьян Е.А., Гавриленко Е.Г. Особенности определения углерода микробной биомассы методом субстрат-индуцированного дыхания // Почвоведение. 2011. № 11. С. 1327-1333.
5. Ананьева Н.Д., Сусьян Е.А., Рыжова И.М., Бочарникова Е.О., Стольников Е.В. Углерод микробной биомассы и микробное продуцирование двуокси углерода дерново-подзолистых почв постагрогенных биогеоценозов и коренных ельников южной тайги (Костромская область) // Почвоведение. 2009. № 9. С. 1108-1116.
6. Брянская И.П., Васенев В.И., Брыкова Р.А., Маркелова В.Н., Ушакова Н.В. Госс Д.Д., Гавриленко Е.В., Благодатская Е.В. Анализ ввозимых почвогрунтов для прогнозирования запасов углерода в почвенных конструкциях Московского мегаполиса // Почвоведение. 2020. № 12. С. 1537-1546
7. Буйволова А.Ю., Рахлеева А.А., Буйволов Ю.А., Быкова Е.П. Структура комплексов мезофауны почв лесопарковой зоны Москвы и Приокско-террасного биосферного заповедника // Почвоведение. 2016. № 12. Р. 1475-1484.
8. Васбиева М.Т., Косолапова А.И. Изменение показателей плодородия дерново-подзолистой почвы и содержания в ней тяжелых металлов в результате длительного применения осадков сточных вод // Почвоведение. 2015. № 5. С. 580-585.
9. Васенев В.И., Ананьева Н.Д., Макаров О.А. Особенности экологического функционирования конструкторземов на территории Москвы и Московской области // Почвоведение. 2012. № 2. С. 224-235.
10. Васенев В.И., Ван Ауденховен А.П., Ромзайкина О.Н., Гаджиагаева Р.А. Экологические функции и экосистемные сервисы городских и техногенных почв: от теории к практическому применению (обзор) // Почвоведение. 2018. № 10. С. 1177-1191.
11. Васенев В.И., Прокофьева Т.В., Макаров О.А. Разработка подхода к оценке запасов почвенного органического углерода мегаполиса и малого населенного пункта // Почвоведение. 2013. № 6. С. 725-736.
12. Васенев И.И., Букреев Д.А. Метод для оценки качества почвенного покрова в экосистемах // Почвоведение. 1994. № 6. С. 124-129.
13. Васильев А.А., Лобанова Е.С. Эколого-геохимическая оценка почвенного покрова г. Перми: тяжелые металлы и мышьяк // Пермский аграрный вестник. 2015. 1 (9). С. 34-49.
14. Виноградов Б.В., Орлов В.А., Снакин В.В. Биологические критерии экологического бедствия в России // Известия РАН. Серия географическая. 1993. № 5. С. 77-89.
15. Водяницкий Ю.Н., Плеханова И.О., Прокопович Е.В., Савичев А.Т. Загрязнение почв выбросами предприятий цветной металлургии // Почвоведение. 2011. № 2. С. 240-249.
16. Воробейчик Е.Л., Кайгородова С.Ю. Многолетняя динамика содержания тяжелых металлов в верхних горизонтах почв в районе воздействия медеплавильного завода

в период сокращения объемов его выбросов // Почвоведение. 2017. № 8. С. 1009-1024.

17. Воробейчик Е.Л. Изменение мощности лесной подстилки в условиях химического загрязнения // Экология. 1995. № 4. С. 278-284.

18. Воробейчик Е.Л., Ермаков А.И., Тунева Т.К. Золотарев М.П. Изменение разнообразия почвенной мезофауны в градиенте промышленного загрязнения // Russian Entomological Journal. 2012. Т. 21. № 2. Р. 203–218.

19. Воробейчик Е.Л., Трубина М.Р., Хантемирова Е.В., Бергман И.Е. Многолетняя динамика лесной растительности в период сокращения выбросов медеплавильного завода // Экология. 2014. № 6. С. 448-458.

20. Воробейчик Е.Л. Население дождевых червей (Lumbricidae) лесов среднего Урала в условиях загрязнения выбросами медеплавильных комбинатов // Экология. 1998. № 2. С. 102-108.

21. Воробейчик Е.Л., Ермаков А.И., Гребенников М.Е. Начальные этапы восстановления сообществ почвенной мезофауны после сокращения выбросов медеплавильного завода // Экология. 2019. № 2. С. 133-148.

22. Воробейчик Е.Л., Позолотина В.Н. Микромасштабное пространственное варьирование фитотоксичности лесной подстилки. // Экология. 2003. №. 6. Р. 420-427.

23. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. Москва: Издательство МГУ, 1998. 272 с.

24. Гавриленко Е.Г., Сусьян Е. А., Ананьева Н. Д., Макаров О. А. Пространственное варьирование содержания углерода микробной биомассы и микробного дыхания почв южного Подмосковья // Почвоведение. 2011. № 10. С.1231-1245.

25. Ганичева С.Н., Лукина Н.В., Костина В.А., Никонов В.В. Техногенная дигрессия и восстановительная сукцессия в хвойных лесах Кольского полуострова // Лесоведение. 2004. №. 3. Р. 57-67.

26. Герасимова М.И., Ананко Т.В., Савицкая Н.В. Разработка подходов к введению антропогенно-измененных почв в содержание почвенной карты Российской Федерации (на примере Московской области) // Почвоведение. 2020. № 1. С. 19-30.

27. Герасимова М.И., Строганова М.Н., Можарова Н.В., Прокофьева Т.В. Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация / Учебное пособие. Под редакцией академика РАН Г.В. Добровольского. Смоленск: Ойкумена, 2003. 268 с.

28. Герман А.А. Динамика рекреационной нагрузки на территории Лесной опытной дачи ТСХА / Лесные экосистемы и вопросы моделирования. М.: ТСХА, 1985. С. 31-35.

29. Гладков Е.А. Влияние комплексного взаимодействия тяжелых металлов на растения мегаполисов // Экология. 2007. № 1. С. 71-74.

30. ГН-2.1.7.2041-06. Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 23 января 2006 а.

31. ГН-2.1.7.2042-06. Гигиенические нормативы. Ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2010.

32. ГН-2.1.7.2511-09. Гигиенические нормативы. Ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 23 января 2006 б.

33. ГН-514-11. Гигиенические нормативы. Постановление московского Правительства для регулирования качества материалов для озеленения Москвы. 2019 (№ 514-ПП О повышении качества почвогрунтов в городе Москве. 2004).

34. Девятова Т.А., Мазнев В.Ю. Влияние экотоксикантов на биологическую

- активность почв г. Воронежа // В сб.: Экологические проблемы промышленных городов. Сб. научных трудов по материалам 10-й Международной научно-практической конференции. Саратов, 2021. С. 29-31.
35. Денисов В.В., Курбатова А.С., Денисова И.А., Бондаренко В.Л., Грачев В.А., Гутенев В.В., Нагнибеда Б.А. Экология города. М.: Ростов н/Д. 2008. 832 с.
 36. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Экология почв / Москва. Изд-во МГУ. 2012. 412 с.
 37. Добровольский Г.В., Строганова М.Н., Прокофьева Т.В., Стриганова Б.Р., Яковлев А.С. Почва, город, экология / Фонд "За экономическую грамотность" Москва. 1997. 320 с.
 38. Довлетярова Е.А., Мосина Л.В., Петровская П.А. Почвенно-экологическая характеристика лесной опытной дачи РГАУ-ТСХА им. К.А. Тимирязева под насаждениями в условиях различной антропогенной нагрузки // Вестник РУДН. Серия Агрономия и животноводство. 2016. № 3. С. 40–45
 39. Доклад «О состоянии окружающей среды в городе Москве в 2014 году» / Под ред. А.О. Кульбачевского. М.: ДПиООС. НИА-Природа. 2015. 384 с.
 40. Доклад «О состоянии окружающей среды в городе Москве в 2016 году» / Под ред. А.О. Кульбачевского. М.: ДПиООС. НИиПИ ИГСП. 2017. 363 с.
 41. Долгих А.В., Александровский А.Л. Почвы и культурный слой великого Новгорода // Почвоведение. 2010. № 5. С. 515-526.
 42. Дубровская С.А. Эколого-геохимическая характеристика загрязнения городских почв тяжелыми металлами и нефтепродуктами // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2013. № 1(39). С. 167-169.
 43. Ермаков А.И. Изменение структуры населения жужелиц лесных экосистем под действием токсической нагрузки // Экология. 2004. № 6. С. 450-455.
 44. Зверев В.Е. Смертность и возобновление березы извилистой в зоне воздействия медно-никелевого комбината в период значительного сокращения выбросов: результаты 15-летнего мониторинга // Экология. 2009. № 4. С. 271-277.
 45. Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Москва. Изд-во МГУ. 1991. 304 с.
 46. Звягинцев Д.Г., Добровольская Т.Г., Бабьева И.П., Зенова Г.М., Лысак Л.В., Марфенина О.Е. Роль микроорганизмов в биогеоценологических функциях почв // Почвоведение. 1992. № 6. С. 63-77.
 47. Зубкова Т.А., Кавтарадзе Д.Н., Попова Н.В. Почвы городских экосистем – экологические и социальные риски // Экология урбанизированных территорий. 2022. № 1. С. 70-79.
 48. Зырин Н.Г. Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах / М: Изд-во МГУ. 1979. 387 с.
 49. Зырин Н.Г., Каплунова Е.В., Сердюкова А.В. Нормирование содержания тяжелых металлов в системе почва–растение // Химия в сельском хозяйстве. 1985. Т. XXIII, № 6. С. 45-49.
 50. Иващенко К.В., Ананьева Н.Д., Васенев В.И., Кудеяров В.Н., Валентини Р. Биомасса и дыхательная активность почвенных микроорганизмов в антропогенно-измененных экосистемах (Московская область) // Почвоведение. 2014. № 9. С. 1077-1086.
 51. Кайгородова С.Ю., Воробейчик Е.Л. Трансформация некоторых свойств серых лесных почв под действием выбросов медеплавильного комбината // Экология. 1996. № 3. С. 187-193.
 52. Капелькина Л.П. Нормирование содержания тяжелых металлов в почвах с учетом целевого использования земель // В сб.: Химическое и биологическое загрязнение

почв. Материалы Всероссийской научной конференции. 2018. С. 95-98.

53. Карманов И.И., Булгаков Д.С., Карманова Л.А. Современные аспекты оценки земель и плодородия почв // Почвоведение. 2002. № 7. С. 850-857.

54. Касимов Н.С., Власов Д.В., Кошелева Н.Е., Никифорова Е.М. Геохимия ландшафтов Восточной Москвы. М.: АПР. 2016. 276 с.

55. Кастерина Н.Г., Околелова А.А., Заикина В.Н., Шерстнев А.К. Валовые формы тяжелых металлов в почвах агломерации Волгоград–Волжский // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Естественные науки. 2015. № 21 (218). Вып. 33. С. 98-105.

56. Кашулина Г.М. Экстремальное загрязнение почв выбросами медно-никелевого предприятия на Кольском полуострове // Почвоведение. 2017. № 7. С. 860-873.

57. Кислов А.В., Константинов П.И. Детализированное пространственное моделирование температуры Московского мегаполиса // Метеорология и гидрология. 2011. № 5. С. 25-32.

58. Колесников С.И., Мощенко Д.И., Кузина А.А., Тер-Мисакянц Т.А., Неведомая Е.Н., Вернигорова Н.А., Казеев К.Ш. Экологические нормативы содержания тяжелых металлов в бурых лесных почвах Крыма и Кавказа // Экология и промышленность России. 2021. Т. 25. № 1. С. 65-71.

59. Комплекс градостроительной политики и строительства города Москвы. 2019. Retrieved from <https://stroim.mos.ru/>

60. Копцик Г.Н., Смирнова И.Е., Копцик С.В., Захаренко А.И., Турбаевская В.В. Эффективность ремедиации почв техногенных пустошей вблизи комбината «Североникель» на Кольском полуострове // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. 2015. № 2. С. 42–48.

61. Коротченко И.С., Мучкина Е.Я. Тяжелые металлы в техногенных поверхностных образованиях Красноярской агломерации // Современные проблемы науки и образования. 2016. № 4. С. 224.

62. Кудреватых И.Ю. Оценка взаимосвязи между атмосферным выпадением минерального азота и растительностью в лесных экосистемах // Известия РАН. Сер. биол. 2017. № 2. С. 181-189.

63. Кузнецов В.А., Рыжова И.М., Стома Г.В. Изменение лесных экосистем мегаполиса под влиянием рекреационного воздействия // Почвоведение. 2019. № 5. С. 633–642.

64. Курбатова А.С., Башкин В.Н. Экологические функции городских почв / Смоленск: Маджента. 2004. 232 с.

65. Макаров О.А. Почему нужно оценивать почву? (Состояние / качество почвы: оценка, нормирование, управление, сертификация) / М.: Изд-во МГУ. 2003. 259 с.

66. Макаров О.А., Макаров А.А. Подходы к оценке риска химического загрязнения городских почв // Почвоведение. 2016. № 9. С. 1147-1156.

67. Макаров О.А., Строков А.С., Цветнов Е.В., Бондаренко Е.В., Яковлев А.С. Оценка ущерба от загрязнения и деградации почв с учетом экосистемных сервисов // В кн.: История и современное состояние научных исследований в Учебно-опытном почвенно-экологическом центре Московского университета "Чашниково". Москва, 2019. С. 75-81.

68. Марфенина О.Е., Макарова Н.В., Иванова А.Е. Оппортунистические грибы в почвах и приземных слоях воздуха мегаполиса (на примере района Тушино г. Москвы) // Микология и фитопатология. 2011. Т. 45. Вып. 5. С. 397–407.

69. Масленников П.В., Скрышник Л.Н. 2015. Аккумуляция металлов в почвах г. Калининград // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1. С. 1792.

70. Министерство здравоохранения РФ. Методические указания. Гигиеническая

- оценка почвы в жилых зонах (МУ-2.1.7.730-99). Москва: Отдел санитарии и эпидемиологии. 2013.
71. Мосина Л.В., Довлетярова Э.А. Микробиологическая диагностика проблемных экологических ситуаций на объектах рекреационного пользования // Вестник РУДН. Серия: Агрономия и животноводство. 2013. № 5. С. 118-127.
 72. Мосина Л.В., Довлетярова Э.А., Андриенко Т.Н. Лесная опытная дача РГАУ - МСХА им. К.А. Тимирязева как объект экологического мониторинга лесных и лесопарковых ландшафтов мегаполиса Москва. М.: РУДН. 2014. 221 с.
 73. Мотузова Г.В., Безуглова О.С. Экологический мониторинг почв. М.: Академический Проект; Гаудеамус, 2007. 237 с.
 74. Мошкина Е.В., Мамай А.В. Оценка плодородия и экологического состояния автоморфных почв городских и пригородных лесов по показателям их биологической активности (на примере г. Петрозаводска) // Вестник современной науки. 2016. № 10. С. 31-37.
 75. МУ-2.1.7.730-99, Методические указания. Гигиеническая оценка почв в жилых зонах (МУ-2.1.7.730-99). Москва: Отдел санитарии и эпидемиологии. Министерство здравоохранения РФ. 2013.
 76. Наумов В.Д., Поляков А.Н. 145 лет Лесной опытной даче РГАУ-МСХА им. Тимирязева. М. 2009. 511 с.
 77. Нестеров Н.С. Лесная опытная дача в Петровском-Разумовском под Москвой. М.-Л. ОГИЗ. Сельхозгиз. 1935. 318 с.
 78. Никитин Д.А., Семенов М.В., Чернов Т.И., Ксенофонтова Н.А., Железова А.Д., Иванова Е.А., Хитров Н.Б., Степанов А.Л. Микробиологические индикаторы экологических функций почв (обзор) // Почвоведение. 2022. № 2. Р. 228-243.
 79. Никифорова Е.М., Кошелева Н.Е. Динамика загрязнения городских почв свинцом (на примере Восточного округа Москвы) // Почвоведение. 2007. № 8. С. 984-997.
 80. Николаева О.В., Терехова В.А. Совершенствование лабораторного фитотестирования для экологической оценки почв // Почвоведение. 2017. № 9. Р. 1141-1152.
 81. Обухов А.И., Лепнева О.М. Содержание свинца в системе почва-растение в зонах влияния автомагистралей / В кн.: Свинец в окружающей среде. М.: Изд-во Наука. 1987. С. 149-165.
 82. Оценка экологического состояния почвенно-земельных ресурсов и окружающей природной среды Московской области / Ред. Г.В. Добровольский, С.А. Шоба М.: М.: МГУ. 2000. 221 с.
 83. Плеханова И.О. Степень самоочищения агродерново-подзолистых супесчаных почв, удобренных осадком сточных вод // Почвоведение. 2017. № 4. С. 506-512.
 84. Пляскина О.В., Ладонин Д.В. Загрязнение городских почв тяжелыми металлами // Почвоведение. 2009. № 7. Р. 877-885.
 85. Портал открытых данных правительства Москвы. 2019. <https://data.mos.ru/>
 86. Постановление Правительства Москвы от 10 сентября 2002 года N 743-ПП «Об утверждении Правил создания, содержания и охраны зеленых насаждений и природных сообществ города Москвы». Изменено 28 апреля 2022 года. Об утверждении Правил создания, содержания и охраны зеленых насаждений и природных сообществ города Москвы* (с изменениями на 28 апреля 2022 г.).
 87. Почвы Московской области и их использование. Т. 1. Почв. ин-т им. В.В. Докучаева. НИИСХ центр. р-нов Нечернозем. зоны / Отв. ред. Шишов Л.Л., Войтович Н.В. Москва. 2002. 499 с.
 88. Прокопович Е.В., Кайгородова С.Ю. Трансформация гумусового состояния почв под действием выбросов Среднеуральского медеплавильного завода // Экология. 1999.

№ 5. С. 375-378.

89. Прокофьева Т.В., Герасимова М.И., Безуглова О.С., Бахматова К.А., Гольева А.А., Горбов С.Н., Жарикова Е.А., Матинян Н.Н., Наквасина Е.Н., Сивцева Н.Е. Введение почв и почвоподобных образований городских территорий в классификацию почв России // Почвоведение. 2014. № 10. С. 1155-1163.

90. Прокофьева Т.В., Мартыненко И.А., Иванников Ф.А. Систематика почв и почвообразующих пород Москвы и возможность их включения в общую классификацию // Почвоведение. 2011. № 5. С. 611-623.

91. Прокофьева Т.В., Седов С.Н., Каздым А.А. Источники, состав и условия формирования глинистого материала городских почв Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. 2007. № 60. С. 41–55.

92. Прокофьева Т.В., Строганова М.Н. Почвы Москвы (почвы в городской среде, их особенности и экологическое значение) / ГЕОС. Москва. 2004. 60 с.

93. Прохоров И.С., Карев С.Ю. Особенности производства почвогрунтов для озеленения и благоустройства города Москвы // Агрехимический вестник. 2012. № 3. С. 21–25.

94. Розанова М.С., Прокофьева Т.В., Лысак Л.В., Рахлеева А.А. Органическое вещество почв ботанического сада МГУ им. М.В. Ломоносова на Ленинских горах // Почвоведение. 2016. № 9. С. 1079-1092.

95. РОССТАТ. 2019. База муниципальных образований Росстата: Москва. Получено из: <https://gks.ru>.

96. Савич В.И., Амергужин Х.А., Карманов И.И., Булгаков Д.С., Федорин Ю.В., Карманова Л.А. Оценка почв. Астана. 2003. 544 с.

97. Савич В.И., Белопухов С.Л., Никиточкин Д.Н., Филиппова А.В. Использование новых методов очистки урбанизированных почв от тяжелых металлов // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2013. № 6(44). С. 203-205.

98. СанПиН 2.1.7.1287-03. "Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы от 16.04.2003.

99. Саржанов Д.А., Васенев В.И., Сотникова Ю.Л., Тембо А., Васенев И.И., Валентини Р. Краткосрочная динамика и пространственная неоднородность эмиссии CO₂ почвами естественных и городских экосистем центрально-черноземного региона // Почвоведение. 2015. № 4. С. 469-477.

100. Смагин А.В. Теория и практика конструирования почв / М.: Изд-во Моск. ун-та. 2012. 544 с.

101. Смагин А.В., Садовникова Н.Б. Создание почвоподобных конструкций // Почвоведение. 2015. № 9. С. 1112- 1121.

102. Сморгалов И.А., Воробейчик Е.Л. Механизм стабильности эмиссии CO₂ из лесной подстилки в условиях промышленного загрязнения // Лесоведение. 2016. № 1. С. 34-43.

103. Сморгалов И.А., Воробейчик Е.Л. Влияние условий крупного промышленного города на почвенное дыхание лесных экосистем // Почвоведение. 2015. № 1. С. 118-126.

104. Сморгалов И.А., Воробейчик Е.Л. Почвенное дыхание лесных экосистем в градиентах загрязнения среды выбросами медеплавильных заводов // Экология. 2011. № 6. С. 429-435.

105. Состояние загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2018 г. Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова». Санкт-Петербург 2019.

106. Состояние зеленых насаждений в Москве (Аналитический доклад) (по данным

мониторинга 2000 г.). М.: Изд-во Прима-Пресс-М. 2001.

107. СП 11-102-97. Свод правил по инженерным изысканиям для строительства. Инженерно-экологические изыскания для строительства. Москва: ГОССТРОЙ России. 1997.

108. СП 47.13330.2012. Свод правил по инженерным изысканиям для строительства. Инженерные изыскания для конструирования. Базовое обеспечение. Москва: ГОССТРОЙ России. 2012.

109. Строганова М.Н., Мягкова А.Д., Прокофьева Т.В. Роль почв в городских экосистемах // Почвоведение. 1997. № 1. С. 96-101.

110. Строганова М.Н., Мягкова А.Д., Прокофьева Т.В., Скворцова И.Н. Почвы Москвы и экология города. ПАИМС Москва. 1998. 178 с.

111. Тимофеев В.П. Лесная опытная дача ТСХА // Изв. ТСХА. 1954. Вып. 1 (5).

112. Ткаченко М.Е. Влияние отдельных древесных пород на почву // Почвоведение. 1939. № 10. С.

113. Турский М.К. Лесная дача Петровской академии. 2-ое изд. Петровской сельскохозяйственной академии. Москва. 1993.

114. Усольцев В.А., Воробейчик Е. Л., Бергман И.Е. Биологическая продуктивность лесов Урала в условиях техногенного загрязнения: Исследование системы связей и закономерностей / Екатеринбург: УГЛТУ. 2012. 365 с.

115. Филиппова А.В., Нестеров Д.В. Проблемы управления загрязнениями воздушной среды автотранспортом и оценка загазованности улиц г. Оренбурга // В сб.: Актуальные проблемы управления социальными, экономическими и природными системами. Сб. трудов Всероссийской научно-практической конференции. Оренбург, 2022. С. 110-114.

116. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах. / Под ред. Зырина Н.Г. и Садовниковой Л.К. М.: Изд-во МГУ. 1985.

117. Хренов К.Е., Козлов М.Н., Щеголькова Н.М., Ванюшина А.Я., Грачев В.А. Исследование свойств новых почвогрунтов, полученных с применением осадков станций водоподготовки // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. V. 10. P. 20–25.

118. Шеин Е.В., Архангельская Т.А., Гончаров В.М., Губер А.К., Початкова Т.Н., Сидорова М.А., Смагин А.В., Умарова А.Б. Полевые и лабораторные методы исследования физических свойств и режимов почв / М.: Изд-во Моск. ун-та. 2001. 200 с.

119. Шумаков В.С. Типы лесных культур и плодородие почв. М.: Гослесбумиздат, 1963.

120. Щеголькова Н.М., Смагин А.В., Рыбка К.Ю. Методические аспекты конструирования почвогрунтов: агрофизические свойства // Вода: химия и экология. 2013. № 7. С. 9-17.

121. Юдина Е.В. Особенности накопления и распределения тяжелых металлов в почвах города Абакана // Вестник КрасГАУ. 2016. № 9(120). С. 32-39.

122. Юдина А.В., Фомин Д.С., Валдес-Коровкин И.А., Чурилин Н.А. Александрова М.С., Головлева Ю.А., Филиппов Н.В., Ковда И.В., Дымов А.А., Милановский Е.Ю. Пути создания классификации почв по гранулометрическому составу на основе метода лазерной дифракции // Почвоведение. 2020. № 11. С. 1353-1371.

123. Abakumov E., Suleymanov A., Guzov Y., Titov V., Vashuk A., Shestakova E., Fedorova I. Ecosystem services of the cryogenic environments: identification, evaluation and monetization – a review // Journal of Water and Land Development. 2022. V. 52. С. 1-8.

124. Abbas M.S., Akmal M., Ullah S., Hassan M.U., Farooq S. Effectiveness of zinc and gypsum application against cadmium toxicity and accumulation in wheat (*Triticum aestivum L.*) // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 2017. V. 48. P. 1659-1668.

125. Acea M.J., Carballas T. Changes in physiological groups of microorganisms in soil

- following wildfire // *FEMS Microbiology Ecology*. 1996. 20 (1). P. 33-39/
126. Adhikari K., Hartemink A.E. Linking soils to ecosystem services - A global review // *Geoderma*. 2016. V. 262. P. 101-111.
 127. Adriano D.C. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, 2-nd. Springer-Verlag, New York. 2001.
 128. Aguilar R., Hormaza´bal C., Gaete H., Neaman A. Spatial distribution of copper, organic matter and pH in agricultural soils affected by mining activities // *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 2011. V. 11. P. 125-145.
 129. Ahmed H., Siddique M.T., Iqbal M., Hussain F. Comparative study of interpolation methods for mapping soil pH in the apple orchards of Murree, Pakistan // *Soil and Environment*. 2017. V. 36(1). P. 70-76.
 130. Alexandrovskaya E.I., Alexandrovskiy A.L. History of the cultural layer in Moscow and accumulation of anthropogenic substances in it // *Catena*. 2000. V. 41(1). P. 249-259.
 131. Alexandrovskiy A.L., Chichagova O., Van Der Plicht J., Krenke N., Kovaliukh N., Sulerzhitsky L.D. The early history of Moscow: 14C dates from Red Square // *Radiocarbon*. 1998. V. 40. P. 583-589.
 132. Alexandrovskiy A.L., Dolgikh A.V., Alexandrovskaya E.I. Pedogenetic Features of Habitation Deposits in Ancient Towns of European Russia and Their Alteration under Different Natural Conditions // *Boletin de la Sociedad Geologica Mexicana*. 2012. V. 64 (1). P. 71-77.
 133. Ali I., Nabi G. Soil carbon and nitrogen mineralization dynamics following incorporation and surface application of rice and wheat residues // *Soil and Environment*. 2016. V. 35(2). P. 207–215.
 134. Allison S.D., Czimczik C.I., Treseder K.K. Microbial activity and soil respiration under nitrogen addition in Alaskan boreal forest // *Global Change Biology*. 2008. V. 14. P. 1156–1168.
 135. Allison S.D., Weintraub M.N., Gartner T.B., Waldrop M.P. Evolutionary economic principles as regulators of soil enzyme production and ecosystem function / In: Shukla G., Varma A. (Eds.). *Soil Enzymology*. Springer, Berlin. 2010. P. 229-243.
 136. Almas A.R., McBride M.B., Singh B.R. Solubility and lability of cadmium and zinc in two soils treated with organic matter // *Soil Science*. 2000. V. 165. P. 250-259.
 137. Altimira F., Yáñez C., Bravo G., González M., Rojas L., Seeger M. Characterization of copper-resistant bacteria and bacterial communities from copper-polluted agricultural soils of central Chile // *BMC Microbiology*. 2012. V. 12. Article number: 193.
 138. Ananyeva N.D., Susyan E.A., Chernova O.V., Wirth S. Microbial Respiration Activities of Soils from Different Climatic Regions of European Russia // *European Journal of Soil Biology*. 2008. V. 44. P. 147–157.
 139. Anderson J.P.E., Domsch K.H. A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils // *Soil Biol. Biochem.* 1978. V. 10. P. 215-221.
 140. Anderson T.-H., Domsch K.H. Ratio of microbial biomass carbon to total organic carbon in arable soils // *Soil Biol Biochem.* 1998. V. 21. P. 471-479.
 141. Andersson E. Urban landscapes and sustainable cities // *Ecology and Society*. 2006. V. 11 (1). Art. 34.
 142. Andráš P., Turisová, I., Krnáč, J., Dirner, V., Voleková-Lalinská, B., Buccheri, G., Jeleň, S.: Hazards of heavy metal contamination at L’ubietová cu-deposit (Slovakia) // *Procedia Environ. Sci.* 2012. V. 14. P. 3-21.
 143. Andrews S.S., Karlen D.L., Cambardella C.A. The soil management assessment framework: a quantitative soil quality evaluation method // *Soil Sci Soc Am J*. 2004. V. 68(6). P. 1945-1962.
 144. Aparin B.F., Sukhacheva E.Y., Kichko A.A., Andronov E.E., Valchenko Y.V.

Structure of microbial community in forest and anthropogenic changed soils of megapolis (St. Petersburg, Russia) // Б сб.: Processes and phenomena on the boundary between biogenic and abiogenic nature. Collection of papers presented at VI International Symposium. Part of the Lecture Notes in Earth System Sciences book series (LNESS). Cep. "Lecture Notes in Earth System Sciences" Saint-Petersburg State University. 2020. P. 395-416.

145. Aravind P., Prasad M.N.V. Zinc alleviates cadmium-induced oxidative stress in *Ceratophyllum demersum* L.: a free floating freshwater macrophyte // *Plant Physiol Biochem.* 2003. V. 41. P. 391–397.

146. Argenbright R. Moscow on the rise: from primate city to megaregion // *Geogr. Review.* 2013. V. 103. P. 20–36.

147. Argenbright R. New Moscow: an exploratory assessment // *Eurasian Geography and Economics.* 2011. V. 52(6). P. 857–875.

148. ATSDR, Toxicological profile for arsenic. Agency for toxic substances and disease registry Atlanta, Georgia. 2007. 359 p.

149. Azarbad H., van Gestel C.A., Niklińska M., Laskowski R., Röling W.F., van Straalen N.M. Resilience of soil microbial communities to metals and additional stressors: DNA-based approaches for assessing "stress-on-stress" responses // *International Journal of Molecular Sciences.* 2016. V. 17(6). Art. 933.

150. Bae J., Ryu Y. Landscape and Urban Planning Land use and land cover changes explain spatial and temporal variations of the soil organic carbon stocks in a constructed urban park // *Landscape and Urban Planning.* 2015. V. 136. P. 57-67.

151. Baragan˜o D., Forja˜n R., A˜lvarez N., Gallego J.R., Gonz´alez A. Zero valent iron nanoparticles and organic fertilizer assisted phytoremediation in a mining soil: arsenic and mercury accumulation and effects on the antioxidative system of *Medicago sativa* L. // *J. Hazard Mater.* 2022. V. 433. Art. 128748.

152. Barcan V., Kovnatsky E. Soil surface geochemical anomaly around the copper-nickel metallurgical smelter // *Water Air Soil Pollut.* 1998. V. 10. P. 197-218.

153. Bastida F., Moreno J.L.A., Hernandez T., Garcia C. Past, present and future of soil quality indices: a biological perspective // *Geoderma.* 2008. V. 147. P. 159-171.

154. Bastida F., Zvolnay A., Hernandez T., Garcia C. Microbiological degradation index of soils in a semiarid climate // *Soil Biol Biochem.* 2006. V. 38. P. 3463-3473.

155. Batjes N.H. Development of a world data set of soil water retention properties using pedotransfer rules // *Geoderma.* 1996. V. 71(1-2). P. 31-52.

156. Benoit L., Belin E., Durr C., Chapeau-Blondeau F., Demilly D., Ducournau S., Rousseau D. Computer vision under inactinic light for hypocotyl-radicle separation with a generic gravitropism-based criterion // *Comput Electron Agric.* 2015. V. 111. P. 12-17.

157. Berasaluce M., Mondaca P., Schuhmacher M., Bravo M., Sauv´e S., Navarro-Villarroel C., Dovletyarova E.A., Neaman A. Soil and indoor dust as environmental media of human exposure to As, Cd, Cu, and Pb near a copper smelter in central Chile // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology.* 2019. V. 54. P. 156-162.

158. Berny P.J., Cot´e L.M., Buck W.B. Relationship between soil lead, dust lead, and blood lead concentrations in pets and their owners: evaluation of soil lead threshold values // *Environ. Res.* 1994. V. 67. P. 84-97.

159. Beroigui M., Naylo A., Walczak M., Hafidi M., Charzyński P., Świtoniak M., Ró˜zański S., Boularbah A. Physicochemical and microbial properties of urban park soils of the cities of Marrakech, Morocco and Toruń, Poland: Human health risk assessment of fecal coliforms and trace elements // *Catena.* 2020. V. 194. Art. 104673.

160. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile. Mapas Vectoriales. BCN, Santiago, Chile. 2011.

161. Bilyera N., Blagodatskaya E., Yevdokimov I., Kuzyakov Y. Towards a conversion factor for soil microbial phosphorus // *European Journal of Soil Biology*. 2018. V. 87. P. 1-8.
162. Bityukova L., Shogenova A., Birke M. Urban geochemistry: a study of element distributions in the soils of Tallinn (Estonia) // *Environmental Geochemistry and Health*. 2000. V. 22(2). P. 173-193.
163. Blum W.E.H. Functions of soil for society and environment // *Rev Environ Sci Biotechnol*. 2005. V. 4. P. 75-79.
164. Bond-Lamberty A., Thomson A. A global database of soil respiration data // *Biogeosciences*. 2010. V. 7. P. 1915-1926.
165. Bouma J. Soil science contributions towards sustainable development goals and their implementation: linking soil functions with ecosystem services // *J. Plant Nutr. Soil Sci*. 2014. V. 177(2). P. 111-120.
166. Bowden R.D., Davidson E., Savage K., Arabia C., Steudler P. Chronic nitrogen additions reduce total soil respiration and microbial respiration in temperate forest soils at the Harvard Forest // *Forest Ecology and Management*. 2004. V. 196. P. 43-56.
167. Brandt K.K., Frandsen R.J.N., Holm P.E., Nybroe O. Development of pollution-induced community tolerance is linked to structural and functional resilience of a soil bacterial community following a five-year field exposure to copper // *Soil Biol. Biochem*. 2010. V. 42. P. 748-757.
168. Brenner R., Boone R.D., Ruess R.W. Nitrogen additions to pristine, high-latitude, forest ecosystems: consequences for soil nitrogen transformations and retention in mid and late succession // *Biogeochemistry*. 2005. V. 72. P. 257-282.
169. Brookes P.C., Landman A., Pruden G., Jenkinson D.S. Chloroform fumigation and the release of soil nitrogen: A rapid direct extraction method to measure microbial biomass nitrogen in soil // *Soil Biol. Biochem*. 1985. V. 17. Iss. 6. P. 837-842.
170. Brose D.A., Hundal L.S., Oladeji O.O., Kumar K., Granato T.C., Cox A., Abedin Z. Greening a steel mill slag brownfield with biosolids and sediments: a case study // *Journal of Environmental Quality*. 2016. V. 45 (1). P. 53-61.
171. Brouns K., Keuskamp J.A., Potkamp G., Verhoeven J.T.A., Hefting M.M. Peat origin and land use effects on microbial activity, respiration dynamics and exoenzyme activities in drained peat soils in the Netherlands // *Soil Biol. Biochem*. 2016. V. 95. P. 144-155.
172. Brtnicky M., Pecina V., Hladky J., Radziemska M., Koudelkova A., Kimanek M., Richtera L., Adamkova D., Elbl J., Galiova M.V., Balakova L., Kynicky J., Smolikova V., Houška J., Vaverkova M.D. Assessment of phytotoxicity, environmental and health risks of historical urban park soils // *Chemosphere*. 2019. V. 220. P. 678-686.
173. Brunel-Muguet S., Mary B., Durr C. Modelling the relative contribution of seed nitrogen reserves and external nitrogen uptake during heterotrophic growth in *Medicago truncatula* // *Plant and Soil*. 2015. V. 386. P. 331-340.
174. BS 3882 Specification for Topsoil. British Standards Institution. London, UK 2015.
175. Buhaug H., Urdal H. An urbanization bomb? Population growth and social disorder in cities // *Glob Environ Change*. 20013. V. 23. P. 1-10.
176. Bünemann E.K., Oberson A., Liebisch F., Keller F., Annaheim K.E., Huguenin-Elie O., Frossard E. Rapid microbial phosphorus immobilisation dominates gross phosphorus fluxes in a grassland soil with low inorganic phosphorus availability // *Soil Biol. Biochem*. 2012. V. 51. P. 84-95.
177. Burghardt W. Soils in urban and industrial environments // *Z Pflanzenernähr Badenkd*. 1994. V. 157. P. 205-214.
178. Burghardt W., Morel J.L., Zhang G.L. Development of the soil research about Urban, Industrial, Traffic, Mining and Military Areas (SUITMA) // *Soil Science and Plant Nutrition*. 2015.

V. 61. P. 3-21.

179. Bustos V., Mondaca P., Sauvé S., Gaete H., Celis-Diez J.L., Neaman A. Thresholds of arsenic toxicity to *Eisenia fetida* in field-collected agricultural soils exposed to copper mining activities in Chile // *Ecotoxicol Environ Saf.* 2015. V. 122. P. 448–454.
180. Cakmak I. Possible roles of zinc in protecting plant cells from damage by reactive oxygen species // *New Phytol.* 2000. V. 146. P. 185-205.
181. Campbell C.D., Chapman S.J., Cameron C.M., Davidson M.S., Potts J.M. A rapid microtiter plate method to measure carbon dioxide evolved from carbon substrate amendments so as to determine the physiological profiles of soil microbial communities by using whole soil // *Applied and Environmental Microbiology.* 2003. V. 69 (6). P. 3593–3599.
182. Carreiro M.M., Pouyat R.V., Tripler C.E., Zhu W.X. Carbon and nitrogen cycling in soils of remnant forests along urban–rural gradients: case studies in the New York metropolitan area and Louisville, Kentucky / In: McDonnell MJ et al (eds) *Ecology of cities and towns: a comparative approach.* Cambridge University Press, Cambridge. 2009. P. 308–328.
183. Carrizales L., Razo I., Téllez-Hernández J.I., Torres-Nerio R., Torres A., Batres L.E., Cubillas A.C., Díaz-Barriga F. Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children // *Environ. Res.* 2006. V. 101 (1). P. 1-10.
184. Castaldi S., Rutigliano F.A., Virzo de Santo A. Suitability of soil microbial parameters as indicators of heavy metal pollution // *Water, Air, and Soil Pollution.* 2004. V. 158. Iss. 1. P. 21-35.
185. Chapman S.J., Campbell C.D., Artz R.R.E. Assessing CLPPs Using MicroResp™. A Comparison with Biolog and multi-SIR // *Journal of Soils and Sediments.* 2007. V. 7. P. 406-410.
186. Chen F.-S., Li X., Nagle G., Zhan S.-X. Topsoil phosphorus signature in five forest types along an urban–suburban–rural gradient in Nanchang, southern China // *J. For. Res.* 2010. V. 21. P. 39-44.
187. Chen F.-S., Yavitt J., Hu X.-F. Phosphorus enrichment helps increase soil carbon mineralization in vegetation along an urban-to-rural gradient, Nanchang, China // *Applied Soil Ecology.* 2014. V. 75. P. 181–188.
188. Chen L., Dick W.A. Gypsum as an agricultural amendment: General use guidelines. The Ohio State University Extension, Columbus. 2011.
189. Chen M., Feng L., Yvon J. Delayed geochemical hazard: Concept, digital model and case study // *Science in China Series D-Earth Sciences.* 2005. V. 48. P. 311-316.
190. Chen Z., He M., Sakurai K., Kang Y., Iwasaki K. Concentrations and chemical forms of heavy metals in urban soils of Shanghai, China // *Soil Science and Plant Nutrition.* 2007. V. 53 (4). P. 517-529.
191. Cheng J.-L., Shi Z., Zhu Y.W. Assessment and mapping of environmental quality in agricultural soils of Zhejiang Province, China // *Journal of Environmental Sciences.* 2007. V. 19(1). P. 50–54.
192. Cheng S. Effects of heavy metals on plants and resistance mechanisms // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2003. V. 10. P. 256–264.
193. Cheng Z., Paltseva A., Li I., Morin T., Huot H., Egendorf S., Su Z., Yolanda R., Singh K., Lee L., Grinshtein M., Liu Y., Green K., Wai W., Wazed B., Shaw R. Trace metal contamination in New York City garden soils // *Soil Science.* 2015. V. 180(4). P. 167–174.
194. Cheung Y.H., Wong M.H., Tam N.F.Y. Root and shoot elongation as an assessment of heavy metal toxicity and ‘Zn Equivalent Value’ of edible crops // *Hydrobiologia.* 1989. V. 188. P. 377–383.
195. Cho Y., Seo S., Choi S.H., Lee S., Kim K., Kim H.J., Choi J.W. Association of arsenic levels in soil and water with urinary arsenic concentration of residents in the vicinity of

closed metal mines // *Int. J. Hyg. Environ. Health*. 2013. V. 216. P. 255-262.

196. Ciarkowska K., Gambuś F.: Micromorphometric characteristics of upper layers of soils contaminated by heavy metals in the vicinity of a zinc and lead ore plant // *Polish J. Environ. Stud.* 2005. V. 14. P. 417–421.

197. City of Evans Standard: Lawn and Grass Specification Standard-02930. City of Evans. Aqua Engineering, Inc. 2000.

198. Córdova S., Neaman A., González I., Ginocchio R., Fine P. The effect of lime and compost amendments on the potential for the revegetation of metal-polluted Acidic Soils // *Geoderma*. 2011. V. 166. P. 135-144.

199. Costanza R., d'Are R., de Groot R., Farber S., Grasso M., Hannon B., Limburg K., Naeem S., O'Neill R.V., Paruelo J., Raskin R.S., Sutton P., van den Belt M. The value of the world's ecosystem services and natural capital // *Nature*. 1997. V. 387. P. 253–260.

200. Craul P.J. *Urban soils in landscape design* / Wiley, New York. 1992.

201. Creamer R.E., Schulte R.P.O., Stone D., Gal A., Krogh P.H., Papa G.L., Murray P.J., Peres G., Foerster B., Rutgers M., Sousa J.P., Winding A. Measuring basal soil respiration across Europe: do incubation temperature and incubation period matter? // *Ecological Indicators*. 2014. V. 36. P. 409–418.

202. Cusack D.F. Soil nitrogen levels are linked to decomposition enzyme activities along an urban-remote tropical forest gradient // *Soil Biol. Biochem.* 2013. V. 57. P. 192–203.

203. Cusack D.F., Lee J.K., McCleery T.L., Lecroy C.S. Exotic grasses and nitrate enrichment alter soil carbon cycling along an urban–rural tropical forest gradient // *Global Change Biology*. 2015. V. 21. P. 4481–4496.

204. Cusack D.F., Torn M.S., McDowell W.H., Silver W.L. The response of heterotrophic activity and carbon cycling to nitrogen additions and warming in two tropical soils // *Global Change Biology*. 2010. V. 16. Iss. 9. P. 2555–2572.

205. Dai J., Becquer T., Rouiller J.H., Reversat G., Bernhard-Reversat F., Lavelle P. Influence of heavy metals on C and N mineralisation and microbial biomass in Zn-, Pb-, Cu-, and Cd-contaminated soils // *Appl. Soil Ecol.* 2004. V. 25. P. 99–109.

206. Danila V., Kumpiene J., Kasiuliene A., Vasarevicius S. Immobilisation of metal (loid)s in two contaminated soils using micro and nano zerovalent iron particles: evaluating the long-term stability // *Chemosphere*. 2020. V. 248. Art. 126054.

207. Darmody R.G., Marlin J.C., Talbott J., Green R.A., Brewer E.F., Stohr C. Dredged Illinois river sediments: plant growth and metal uptake // *Journal of Environmental Quality*. 2004. V. 33(2). P. 458-464.

208. Davet P., Rouxel F. *Detection and Isolation of Soil Fungi*. Science Publishers, Inc., USA. 2000. 188 p.

209. Davis R.D., Beckett P.H.T., Wollan E. Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley // *Plant and Soil*. 1978. V. 49. P. 395-408.

210. Davis R.D., Beckett P.H.T., Wollan E. Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley // *Plant and Soil*. 1978. V. 49. P. 395–408.

211. de Hoog G.S., Guarro J., Gené J., Ahmed S.A., Al-Hatmi A.M.S., Figueras M.J., Vitale R.G. *Atlas of Clinical Fungi*. 4-th Edition. 2019.

212. De Oliveira V.H., Tibbett M. Tolerance, toxicity and transport of Cd and Zn in *Populus trichocarpa* // *Environ Exp Bot.* 2018. V. 155. P. 281–292.

213. Decina S.M., Hutryra L.R., Templer P.H. Hotspots of nitrogen deposition in the world's urban areas: a global data synthesis // *Frontiers in Ecology and the Environment*. 2020. V. 18. Iss. 2. P. 92-100.

214. Deeb M.M., Groffman P., Blouin M., Perl Egendorf S., Vergnes A., Vasenev V.I., Cao D., Walsh D., Morin T., Séré G. Using constructed soils for green infrastructure - challenges

and limitations // *Soil*. 2020. V. 6 (2). P. 413-434.

215. Delgadillo V., Verdejo J., Mondaca P., Verdugo G., Gaete H., Hodson M.E., Neaman A. Proposed modification to avoidance test with *Eisenia fetida* to assess metal toxicity in agricultural soils affected by mining activities // *Ecotoxicol Environ Saf* . 2017. V. 140. P. 230–234.

216. Dell'Aquila A., van Eck J.W., van der Heijden G. The application of image analysis in monitoring the imbibition process of white cabbage (*Brassica oleracea* L). seeds // *Seed Sci Res*. 2000. V. 10. P. 163–169.

217. Diakhaté S., Gueye M., Chevallier T., Diallo N.H., Assigbetse K., Abadie J., Diouf M., Masse D., Sembène M., Ndour Y.B., Dick R.P., Chapuis-Lardy L. Soil microbial functional capacity and diversity in a millet-shrub intercropping system of semi-arid Senegal // *Journal of Arid Environments*. 2016. V. 129. P. 71-79/

218. Dilly O. Microbial Energetics in Soils / In: *Microorganisms in Soils: Roles in Genesis and Functions*. 2005. P. 123-138.

219. Dilly O. Microbial respiratory quotient during basal metabolism and after glucose amendment in soils and litter // *Soil Biol Biochem*. 2001. V. 33. P. 117–127.

220. Dilly O., Blume H.P., Sehy U., Jimenez M., Munich J.C. Variation of stabilized, microbial and biologically active carbon and nitrogen soil under contrasting land use and agricultural management practices // *Chemosphere*. 2003. V. 52. P. 557–569.

221. Ding Z., Li Y., Sun Q., Zhang H. Trace elements in soils and selected agricultural plants in the Tongling mining area of China // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2018. V. 15 (2). Art. 202.

222. Dirilgen N., Inel Y. Effects of zinc and copper on growth and metal accumulation in duckweed, *Lemna minor* // *Bull Environ Contam Toxicol*. 1994. V. 53. P. 442–449.

223. Dobbs C., Escobedo F., Zipperer W. A framework for developing urban forest ecosystem services and goods indicators // *Landscape Urban Plan*. 2011. V. 99. P. 196-206.

224. Dominati E., Patterson M., Mackay A. A framework for classifying and quantifying the natural capital and ecosystem services of soils // *Ecological Economics*. 2010. V. 69. P. 1858–1868.

225. Dong Q., Hu S., Fei L., Liu L.J., Wang Z.L. Interaction between Cd and Zn on metal accumulation, translocation and mineral nutrition in tall fescue (*Festuca arundinacea*) // *International Journal of Molecular Sciences*. 2019. V. 20. Art. 3332.

226. Doran J.W. Soil health and global sustainability: Translating science into practice // *Agric. Ecosyst. Environ*. 2002. V. 88. P. 119–127.

227. Doran J.W., Zeiss M.R. Soil health and sustainability: managing the biotic component of soil quality // *Applied Soil Ecology*. 2000. V. 15 (1). P. 3-11.

228. Dovletyarova E.A., Fareeva O.S., Brykova R.A., Karpukhin M.M., Smorkalov I.A., Brykov V.A., Gabechaya V.V., Vidal K., Koma'rek M., Neaman A. Challenges in Reducing Phytotoxicity of Metals in Soils Affected by Non-ferrous Smelter Operations // *Geography, Environment, Sustainability*. 2022. V. 15(1). P. 112-121.

229. Dovletyarova E.A., Mosina L.V., Hajiaghayeva R.A.K., Aliyeva N.V., Plyuschikov V.G. The effects of soil-ecological factors on the Pb migration in the soil of urban forest ecosystem / In: Vasenev V.I., Dovletyarova E., Chen Z., Valentini R. (Eds.), *Megacities 2050: Environmental Consequences of Urbanization*. ICLASCSD 2016. Springer Geography. 2018. P. 99-105.

230. Dovletyarova E.A., Mosina L.V., Vasenev V.I., Ananyeva N.D., Patlseva A., Ivashchenko K.V. Monitoring and assessing anthropogenic influence on soil's health in urban forests: the case from Moscow city. / In: *Adaptive Soil Management : From Theory to Practices*. A. Rakshit et al. (eds.). Springer Nature, Singapore Pte Ltd. 2017. P. 531-557.

231. Dovletyarova E.A., Mosina, L.V., Paltseva, A., Morin, T., Petrovskaya, P.A. Soil-ecological characteristics of the recreational forest ecosystems in Moscow // *Vestnik RUDN*. 2016.

232. Dubrovina T.A., Losev A.A., Karpukhin M.M., Vorobeichik E.L., Dovletyarova E.A., Brykov V.A., Brykova R.A., Ginocchio R., Yáñez C., Neaman A. Gypsum soil amendment in metal-polluted soils - an added environmental hazard // *Chemosphere*. 2021. V. 281. Art. 130889.

233. Duffus J.H. "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2002. V. 74. P. 793–807.

234. Dulya O.V., Bergman I.E., Kukarskih V.V., Vorobeichik E.L., Smirnov G.Y., Mikryukov V.S. Pollution-induced slowdown of coarse woody debris decomposition differs between two coniferous tree species // *Forest Ecology and Management*. 2019. V. 448. P. 312-320.

235. Durr C., Mary B. Effects of nutrient supply on pre-emergence growth and nutrient absorption in wheat (*Triticum aestivum* L.) and sugarbeet (*Beta vulgaris* L.) // *Ann Bot*. 1998. V. 81. P. 665–672.

236. Ebbs S.D., Kochian L.V. Toxicity of zinc and copper to Brassica species: implications for phytoremediation // *J Environ Qual*. 1997. V. 26. P. 776–781.

237. EC, European Commission. 2006. Thematic Strategy for Soil Protection, Communication from the Commission to the Council, the European Parliament, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions (52006DC0231). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/>

238. Echevarria G., Morel J.L., Fardeau J.C., Leclerc-Cessac E. Assessment of phytoavailability of nickel in soils // *J Environ Qual*. 1998. V. 27. P. 1064-1070.

239. Eeva T., Belskii E., Gilyazov A.S., Kozlov M.V. Pollution impacts on bird population density and species diversity at four non-ferrous smelter sites // *Biological Conservation*. 2012. V. 150. P. 33-41.

240. Effland W.R., Pouyat R.V. The genesis, classification, and mapping of soils in urban areas // *Urban Ecosystems*. 1997. V. 1. P. 217–228.

241. Eissa M.A., Negim O.E. Heavy metals uptake and translocation by lettuce and spinach grown on a metal-contaminated soil // *J Soil Sci Plant Nutr*. 2018. V. 18. P. 1097–1107.

242. Elvidge C.D., Tuttle B. T., Sutton P.C., Baugh K.E., Howard A.T., Milesi C., et al. Global distribution and density of constructed impervious surfaces // *Sensors*. 2007. V. 7. P. 1962–1979.

243. Enloe H.A., Lockaby B.G., Wayne C. Zipperer W.C., Somers G.L. Urbanization effects on soil nitrogen transformations and microbial biomass in the subtropics // *Urban Ecosyst*. 2015. 14 p.

244. Environmental Assessment of Soil for Monitoring. Jones R.J.A., Verheijen F.G.A., Reuter H.I., Jones A.R. (eds). Volume V: Procedures & Protocols. EUR 23490 EN/5, Office for the Official Publications of the European Communities, Luxembourg. 2008. 165 p.

245. Escalas A., Hale L., Voordeckers J.W., Yang Y., Firestone M.K., Alvarez-Cohen L., Zhou J. Microbial functional diversity: from concepts to applications // *Ecology and Evolution*. 2019. V. 9. P. 12000-12016.

246. Escobedo F.J., Kroeger T., Wagner J.E. Urban forests and pollution mitigation: Analyzing ecosystem services and disservices // *PubMed. Environmental Pollution*. 2011. V. 159 (8-9). P. 2078-2087.

247. Ettler V. Soil contamination near non-ferrous metal smelters: a review // *Applied Geochemistry*. 2016. V. 64. P. 56-74.

248. Fabbri D., Pizzol R., Calza P., Malandrino M., Gaggero E., Padoan E., Ajmone-Marsan F. Constructed Technosols: A Strategy toward a Circular Economy // *Applied Sciences (Switzerland)*. 2021. V. 11 (8). Art. 3432.

249. FAO: Climate-smart agriculture. Source book. 2013.

250. Feranec J., Hazeu G., Christensen S., Jaffrain G. Corine land cover change detection

in Europe (case studies of the Netherlands and Slovakia) // *Land Use Policy*. 2007. V. 24. P. 234–247.

251. Fliessbach A., Martens R., Reber H.H. Soil microbial biomass and microbial activity in soils treated with heavy metals contaminated sewage sludge // *Soil Biol Biochem*. 1994. V. 26. P. 1201–1205.

252. Folchi M. Las grandes fundiciones y la contaminación atmosférica: Chagres y Ventanas, 1959-2006 / In: Folchi, M. (Ed.), *Historia ambiental de las labores de beneficio en la minería del cobre en Chile, siglos XIX y XX*, Barcelona. 2006.

253. Foster R.C. Microenvironments of soil microorganisms // *Biol. Fertil. Soils*. 1988. V. 6. P. 189-203.

254. Fourvel G., Vidal-Beaudet L., le Bocq A., Brochier V., Théry F., Landry D., Kumarasamy T., Cannavo P. Early structural stability of fine dam sediment in soil construction // *Journal of Soils and Sediments*. 2018. V. 18 (7). P. 2647-2663.

255. Foy C.D., Chaney R.L., White M.C. The physiology of metal toxicity in plants // *Annu Rev Physiol*. 1978. V. 29. P. 511-566.

256. Frey S.D., Drijber R., Smith H., Melillo J. Microbial biomass, functional capacity, and community structure after 12 years of soil warming // *Soil Biology and Biochemistry*. 2008. V. 40 (11). P. 2904-2907.

257. Fu T., Zhang B., Gao X., Cui S., Guan C.-Yu., Zhang Y., Zhang B., Peng Y. Recent progresses, challenges, and opportunities of carbon-based materials applied in heavy metal polluted soil remediation // *Science of The Total Environment*. 2023. V. 856. Part 1. Art. 15881.

258. Gaad G.M., Griffiths A.J. Microorganisms and heavy metal toxicity // *Microbial Ecology*. 1978. V. 4. P. 303-317.

259. Gao J., Zhao T., Tsang D.C.W., Zhao N., Wei H., Feng M., Liu K., Zhang W., Qiu R. Effects of Zn in sludge-derived biochar on Cd immobilization and biological uptake by lettuce // *Sci Total Environ*. 2020. V. 714. Art. 136721.

260. Ghosh S., Scharenbroch B.C., Ow L. F. Soil organic carbon distribution in roadside soils of Singapore // *Chemosphere*. 2016. V. 165. P. 163–172.

261. Gil-Díaz M., Alonso J., Rodríguez-Valdés E., Gallego J.R., Lobo M.C. Comparing different commercial zero valent iron nanoparticles to immobilize As and Hg in brownfield soil // *Sci. Total Environ*. 2017. V. 584. P. 1324–1332.

262. Giller K.E., Witter E., McGrath S.P. Assessing risks of heavy metal toxicity in agricultural soils: do microbes matter? // *Hum Ecol Risk Assess*. 1999. V. 5. P. 683–689.

263. Gil-Sotres F., Trasar-Cepeda C., Leiro M.C., Seoane S. Different approaches to evaluating soil quality using biochemical properties // *Soil Biol Biochem*. 2005. V. 37. P. 877–887.

264. Ginocchio R. Effects of a copper smelter on a grassland community in the Puchuncaví Valley, Chile // *Chemosphere*. 2000. V. 41. P. 15-23.

265. Ginocchio R., Carvallo G., Toro I., Bustamante E., Silva Y., Sepulveda N. Microspatial variation of soil metal pollution and plant recruitment near a copper smelter in Central Chile // *Environ. Pollut*. 2004. V. 127. P. 343-352.

266. Ginocchio R., Rodriguez P.H., Badilla-Ohlbaum R., Allen H.E., Lagos G.E. Effect of soil copper content and pH on copper uptake of selected vegetables grown under controlled conditions // *Environ. Toxicol. Chem*. 2002. V. 21. P. 1736-1744.

267. Glanz J.T. *Saving our soil: solutions for sustaining Earth's vital resource* / Johnson Books edition. Boulder, CO. 1995. 182 p.

268. Gmach M.R., Cherubin M.R., Kaiser K., Cerri C.E.P. Processes that influence dissolved organic matter in the soil: a review // *Sci. Agric*. 2020. V. 77(3). e20180164.

269. Goecke P., Ginocchio R., Mench M., Neaman A. Amendments promote the development of *Lolium perenne* in soils affected by historical copper smelting operations //

International Journal of Phytoremediation. 2011. V. 13. P. 552-566.

270. Gómez-Baggethun E., Barton D.N. Classifying and valuing ecosystem services for urban planning // *Ecological Economics*. 2013. V. 86. P. 235–245.

271. Gonzalez I., Mueña V., Cisternas M., Neaman A. Copper accumulation in a plant community affected by mining contamination in Puchuncavi valley, central Chile // *Rev. Chil. Hist. Nat.* 2008. V. 81. P. 279-291.

272. González I., Neaman A., Cortés A., Rubio P. Effect of compost and biodegradable chelate addition on phytoextraction of copper by *Oenothera picensis* grown in Cu-contaminated acid soils // *Chemosphere*. 2014 a. V. 95. P. 111–115.

273. Gonzalez I., Neaman A., Rubio P., Cortes A. Spatial distribution of copper and pH in soils affected by intensive industrial activities in Puchuncaví and Quintero, central Chile // *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 2014 b. V. 14. P. 943-953.

274. González-Núñez R., Alba M.D., Vidal M., Rigol A. Viability of adding gypsum and calcite for remediation of metal-contaminated soil: laboratory and pilot plant scales // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2015. V. 12. P. 2697-2710.

275. Gosse D.D., Vasenev V.I., Afonina A.K., Shepeleva A.S. Analyzing the influence of diatomite and mineral fertilizers on the features of cadmium-contaminated urban lawns // *Vestnik RUDN*. 2016. V. 4. P. 75-84.

276. Goullé J.P., Sausse E., Mahieu L., Bouige D., Groenwont S., Guerbet M., Lacroix C. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry multielement analysis in fingernail and toenail as a biomarker of metal exposure // *J. Anal. Toxicol.* 2009. V. 33. P. 92-98.

277. Green I., Merrington G., Tibbett M. Transfer of cadmium and zinc from sewage sludge amended soil through a plant–aphid system to newly emerged adult ladybirds (*Coccinella septempunctata*) // *Agric Ecosyst Environ.* 2003. V. 99. P. 171–178.

278. Green I.D., Jeffries C., Diaz A., Tibbett M. Contrasting behaviour of cadmium and zinc in a soil–plant–arthropod system // *Chemosphere*. 2006. V. 64. P. 1115–1121.

279. Green I.D., Tibbett M. Differential uptake, partitioning and transfer of Cd and Zn in the soil–pea plant–aphid system // *Environmental Science & Technology*. 2008. V. 42. P. 450–455.

280. Grigorita G., Neaman A., Brykova R., Brykov V.A., Morev D.V., Ginocchio R., Paltseva A.A., Vidal K., Navarro-Villarroel C., Dovletyarova E.A. Use of zinc carbonate spiking to obtain phytotoxicity thresholds comparable to those in field-collected soils // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2020. V. 39. P. 1790-1796.

281. Grimm N.B., Faeth S.H., Golubiewski N.E., Redman C.L., Wu J., Bai X., Briggs J.M. Global change and the ecology of cities // *Science*. 2008. V. 319. P. 756-760.

282. Grimm N.B., J.M. Grove, S.T. A. Pickett, C.L. Redman Integrated approaches to long-term studies of urban ecological systems // *Bioscience*. 2000. V. 50(7). P. 571–584.

283. Groffman P.M., Pouyat R.V., Cadenasso M.L., Zipperer W.C., Szlavecz K., Yesilonis I.D., Band L.E., Brush G.S. Land use context and natural soil controls on plant community composition and soil nitrogen and carbon dynamics in urban and rural forests // *For. Ecol. Manage.* 2006. V. 236. P. 177–192.

284. Grote R., Roeland S., Alonso R. et al. Functional traits of urban trees: air pollution mitigation potential // *Frontiers in Ecology and the Environment*. 2016. V. 14. Iss. 10. P. 543-550.

285. Guo H., Nasir M., Lv J., Dai Y., Gao J. Understanding the variation of microbial community in heavy metals contaminated soil using high throughput sequencing // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2017. V. 144. P. 300-306.

286. Guo J.K., Zhou R., Ren X.H., Jia H.L., Hua L., Xu H.H., Lv X., Zhao J., Wei T. Effects of salicylic acid, Epi-brassinolide and calcium on stress alleviation and Cd accumulation in tomato plants // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. V. 157. P. 491-496.

287. Hafeez F., Martin-Laurent F., Béguet J., Bru D., Cortet J., Schwartz C., Morel J.L.,

- Philippot L. Taxonomic and functional characterization of microbial communities in technosols constructed for remediation of a contaminated industrial wasteland // *Journal of Soils and Sediments*. 2012. V. 12 (9). P. 1396-1406.
288. Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach // *Water Research*. 1980. V. 14(8). P. 975–1001.
289. Hamels F., Malevé J., Sonnet P., Kleja D.B., Smolders E. Phytotoxicity of trace metals in spiked and field-contaminated soils: linking soil-extractable metals with toxicity // *Environ. Toxicol. Chem.* 2014. V. 33. P. 2479–2487.
290. Hassan M.J., Zhang G., Wu F., Wei K., Chen Z. Zinc alleviates growth inhibition and oxidative stress caused by cadmium in rice // *J Plant Nutr Soil Sci*. 2005. V. 168. P. 255–261.
291. He Z.B., Yao L., Zhang X., Li Y., Wang D., Kang L., Cui C., Huang A., Yang R., Xiao Q., Guo Y. Faba bean organs differed in their effects on maize seed germination rate and soil microbial activities as well as their decomposition patterns in a Regosol soil // *J Soil Sci Plant Nutr*. 2020. V. 20. P. 367–379.
292. He Z.L., Yang X.E., Stoffella P.J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment // *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2005. V. 19(2-3). P. 125-140.
293. Hengl T., Heuvelink G.B., Rossiter D.G. About regression-kriging: from equations to case studies // *Computers and Geosciences*. 2007. V. 33(10). P. 1301–1315.
294. Hobbie S.E., Finlay J.C., Janke B.D., Nidzgorski D.A., Millet D.B., Baker L.A. Contrasting nitrogen and phosphorus budgets in urban watersheds and implications for managing urban water pollution // *PNAS*. 2017. V. 114 (16). P. 4177-4182.
295. Hogervorst J., Plusquin M., Vangronsveld J., Nawrot T., Cuypers A., Van Hecke E., Roels H.A., Carleer R., Staessen J.A. House dust as possible route of environmental exposure to cadmium and lead in the adult general population // *Environ. Res.* 2007. V. 103. P. 30-37.
296. Holmgren P. Global land use area change matrix input to the fourth global environment outlook (GEO-4) / Forestry Department Food and Agriculture Organization of the United Nations. Forest Resources Assessment. Working Paper. 2006. V. 134. P. 7.
297. Höper H. Bodenmikrobiologische Untersuchungen in der Bodendauerbeobachtung in Deutschland (Почвенные микробиологические исследования при многолетнем мониторинге почв в Германии) // *VBB Bull.* 1999. V. 3. P. 13–14.
298. Höper H., Kleefisch B. Untersuchung bodenbiologischer Parameter im Rahmen der Boden-Dauerbeobachtung in Niedersachsen. Bodenbiologische Referenzwerte und Zeitreihen (Исследование биологических параметров почв в рамках многолетнего мониторинга почв Нижней Саксонии Биологические эталонные значения почвы и временные ряды) / Niedersächsischen Landesamt für Bodenforschung. Hannover (Государственное управление почвенных исследований Нижней Саксонии. Ганновер). 2001. 94 p.
299. Horváth A., Szűcs P., Bidló A. Soil condition and pollution in urban soils: evaluation of the soil quality in a Hungarian town // *Journal of Soils and Sediments*. 2017. V. 15(8). P. 1825-1835.
300. Hu Y., Liu X., Bai J., Shih K., Zeng E.Y., Cheng H. Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013. V. 20. P. 6150–6159.
301. Hu X., Wang J., Lv Y., Liu X., Zhong J., Cui X., Zhang M., Ma D., Yan X., Zhu X. Effects of heavy metals/metalloids and soil properties on microbial communities in farmland in the vicinity of a metals smelter // *Front. Microbiol.* 2021. V. 12. Art. 707786.
302. Huot H., Joyner J., Córdoba A., Shaw R.K., Wilson M.A., Walker R., Cheng Z. Characterizing urban soils in New York City: profile properties and bacterial communities // *Journal of Soils and Sediments*. 2017. V. 2. P. 393–407.

303. Hutton M. Human health concerns of lead, mercury, cadmium and arsenic // *Lead Mercur. Cadmium Arsen. Environ.* 1987. V. 31. P. 53–68.
304. Inboonchuay T., Suddhiprakarn A., Kheoruenromne I., Anusontpornperm S., Gilkes R.J. Amounts and associations of heavy metals in paddy soils of the Khorat Basin. Thai // *Geoderma Reg.* 2016. V. 7. P. 120–131.
305. ISO 11269-1. Soil quality - determination of the effects of pollutants in soil flora - part 1: method for the measurement of inhibition of root growth. International Organization for Standardization, Genève. 2012.
306. ISO 11269-2. Soil quality - determination of the effects of pollutants on soil flora - Part 2: Effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants. Genève, Switzerland: International Organization for Standardization. 2012.
307. ISO 14238. Soil Quality – biological methods – determination of nitrogen mineralization and nitrification in soils and the influence of chemicals on these processes / International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 2012.
308. ISO 14240-1. Soil quality – determination of soil microbial biomass – Part 1: substrate-induced respiration method. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 1997.
309. ISO 14240-2: Soil quality – determination of soil microbial biomass – Part 2: fumigation-extraction method. Geneva: International Organization for Standardization. 1997.
310. ISO 16072. Soil quality–laboratory methods for determination of microbial soil respiration / International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 2002.
311. ISO 17402. Soil quality - requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials. International Organization for Standardization, Genève. Switzerland. 2008.
312. ISO 17616. Soil quality - guidance on the choice and evaluation of bioassays for ecotoxicological characterization of soils and soil materials. International Organization for Standardization, Genève. 2008.
313. ISO 22030. Soil quality - biological methods - chronic toxicity in higher plants. International Organization for Standardization, Genève. 2005.
314. ISO/TS 22939. Soil quality – measurement of enzyme activity patterns in soil samples using fluorogenic substrates in micro-well plates / International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 2019.
315. Ivanova L., Slukovskaya M., Kremenetskaya I., Alekseeva S., Neaman A. Ornamental plant cultivation using vermiculite-lizardite mining waste in the industrial zone of the Subarctic / In: Vasenev V., Dovletyarova E., Cheng Z., Valentini R., Calfapietra C. (eds) *Green technologies and infrastructure to enhance urban ecosystem services*. SSC 2018. Springer, Cham. 2020. P. 199-204.
316. Ivashchenko K., Ananyeva N., Vasenev V., Sushko S., Seleznyova A., Kuddeyarov V. Microbial C-availability and organic matter decomposition in urban soils of megapolis depend on functional zoning // *Soil and Environment*. 2019. V. 38 (1). P. 31-41.
317. Ivashchenko K., Sushko S., Selezneva A., Ananyeva N., Zhuravleva A., Kuddeyarov V., Makarov M., Blagodatsky S. Soil microbial activity along an altitudinal gradient: Vegetation as a main driver beyond topographic and edaphic factors // *Applied Soil Ecology*. 2021. 168. 104197. Available online 20 August 2021 0929-1393.
318. Javed H., Naeem A., Rengel Z., Dahlawi S. Timing of foliar Zn application plays a vital role in minimizing Cd accumulation in wheat // *Environ Sci Pollut Res.* 2016. V. 23. P. 16432–16439.
319. Jiang Y., Shi L., Guang A. long, Mu Z., Zhan H., Wu Y. Contamination levels and human health risk assessment of toxic heavy metals in street dust in an industrial city in Northwest

China // *Environmental Geochemistry and Health*. 2018. V. 40(5). P. 2007–2020.

320. Joergensen R.G., Emmerling C. Methods for evaluating human impact on soil microorganisms based on their activity, biomass, and diversity in agricultural soils // *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2006. V. 169(3). P. 295-309.

321. Joergensen R.G., Mueller T. The fumigation-extraction method to estimate soil microbial biomass: calibration of the k_{EN} value // *Soil Biol. Biochem.* 1996. V. 28. Iss. 1. P. 33-37.

322. Kabata-Pendias A. Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue // *Geoderma*. 2004. V. 122. P. 143-149.

323. Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B. Trace elements from soil to humans. 2007. Springer-Verlag, Berlin.

324. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants, 2-nd edn. CRC Press, Boca Raton 1992.

325. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. 4-th Edition, CRC Press, Boca Raton. 2011.

326. Kabata-Pendias A., Pendias X. Trace elements in the biological environment / *Wyd. Geol.*, Warsaw. 1979. 300 p.

327. Kalra Y.E. Handbook of reference methods for plant analysis / Soil and Plant Analysis Council. CRC Press, Boca Raton, FL, USA. 1998.

328. Karlen D.L., Mausbach M.J., Doran J.W., Cline R.G., Harris R.F., Schuman G.E. Soil quality: a concept, definition, and framework for evaluation // *Soil Sci Soc Amer J*. 1997. V. 61(1). P. 4–10.

329. Karlen D.L., Wollenhaupt N.C., Erbach D.C., Berry E.C., Swan J.B., Eash N.S., Jordhal J.L. Crop residue effects on soil quality following 10-years of non-till corn // *Soil Tillage Res*. 1994. V. 31. P. 149–167.

330. Kaye J.P., McCulley R.L., Burkez I.C. Carbon fluxes, nitrogen cycling, and soil microbial communities in adjacent urban, native and agricultural ecosystems // *Glob Change Biol*. 2005. V. 11. P. 575–587.

331. Kelly J.J., Favila E., Hundal L.S., Marlin J.C. Assessment of soil microbial communities in surface applied mixtures of Illinois river sediments and biosolids // *Applied Soil Ecology*. 2007. V. 36 (2–3). P. 176-183.

332. Khan M., Naushad Mu., Lima E.C., Zhang S., Shaheen S.M., Rinklebe J. Global soil pollution by toxic elements: Current status and future perspectives on the risk assessment and remediation strategies—A review // *J. Hazard Mater*. 2021. V. 417. Art. 126039.

333. Khan S., Munir S., Sajjad M., Li G. Urban park soil contamination by potentially harmful elements and human health risk in Peshawar City, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan // *Journal of Geochemical Exploration*. 2017. V. 165. P. 102–110.

334. Killham K. A physiological determination of the impact of environmental stress on the activity of microbial biomass // *Environ. Pollut*. 1985. V. 38. P. 283–294.

335. Kim R.Y., Yoon J.K., Kim T.S., Yang J.E., Owens G., Kim K.R. Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation- a critical review // *Environ Geochem Health*. 2015. V. 37. P. 1041–1061.

336. Kinraide T.B., Pedler J.F., Parker D.R. Relative effectiveness of calcium and magnesium in the alleviation of rhizotoxicity in wheat induced by copper, zinc, aluminum, sodium, and low pH // *Plant Soil*. 2004. V. 259. P. 201–208.

337. Kitir N., Yildirim E., Şahin Ü., Turan M., Ekinci M., Ors S., Kul R., Ünlü H., Ünlü H. Peat use in horticulture / In: *Peat*. 2018. P. 75-90.

338. Kobierski M., Dąbkowska-Naskręt H. Local background concentration of heavy metals in various soil types formed from glacial till of the Inowrocławska Plain // *J. Elementology*. 2012. V. 17(4). P. 559–586.

339. Kolbas A, Kolbas N, Marchand L, Herzig R, Mench M. Morphological and functional responses of a metal-tolerant sunflower mutant line to a copper-contaminated soil series // *Environ Sci Pollut Res*. 2018. V. 25. P. 16686–16701.
340. Kolbas A, Marchand L, Herzig R, Nehnevajova E, Mench M. Phenotypic seedling responses of a metal-tolerant mutant line of sunflower growing on a Cu-contaminated soil series: Potential uses for biomonitoring of Cu exposure and phytoremediation // *Plant and Soil*. 2014. V. 376. P. 377–397.
341. Kolesnikov S., Minnikova T., Kazeev K., Akimenko Y., Evstegneeva N. Assessment of the ecotoxicity of pollution by potentially toxic elements by biological indicators of Haplic Chernozem of Southern Russia (Rostov region) // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2022. V. 233. № 1. Art. 18
342. Komarek M., Vanek A., Ettler V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - a review // *Environmental Pollution*. 2013. V. 172. P. 9-22.
343. Koptsik G.N., Koptsik S.V., Smirnova I.E. Alternative technologies for remediation of technogenic barrens in the Kola Subarctic Eurasian // *Soil Sci*. 2016. V. 49. P. 1294-1309.
344. Korkina I.N., Vorobeichik E.L. Humus index as an indicator of the topsoil response to the impacts of industrial pollution // *Appl Soil Ecol*. 2018. V. 123. P. 455–463.
345. Korkina I.N., Vorobeichik E.L. Non-typical degraded and regraded humus forms in metal-contaminated areas, or there and back again // *Geoderma*. 2021. V. 404. Art. 115390.
346. Korneykova M.V., Myazin V.A., Fokina N.V., Chaporgina A.A. Bioremediation of soil of the Kola Peninsula (Murmansk region) contaminated with diesel fuel // *Geography, Environment, Sustainability*. 2021. V. 14 (1). P. 171-176.
347. Kosheleva N.E., Vlasov D.V., Korlyakov I.D., Kasimov N.S. Contamination of urban soils with heavy metals in Moscow as affected by building development // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 636. P. 854-863.
348. Kouno K., Tuchiya Y., Ando T. Measurement of soil microbial biomass phosphorus by an anion exchange membrane method // *Soil Biol. Biochem*. 1995. V. 27. Iss. 10. P. 1353-1357.
349. Kowalska J., Mazurek R., Gąsiorek M., Setlak M., Zaleski T., Waroszewski J. Soil pollution indices conditioned by medieval metallurgical activity – a case study from Krakow (Poland) // *Environmental Pollution*. 2016. V. 218. P. 1023–1036.
350. Kozlov M.V., Zvereva E.L. Industrial barrens: extreme habitats created by non-ferrous metallurgy / In: Amils R, Ellis-Evans C, Hinghofer-Szalkay H (eds) *Life in extreme environments*. Springer Netherlands, Dordrecht. 2007. P. 69–97.
351. Kozlov M.V., Zvereva E.L., Zverev V. Impacts of the point polluters on terrestrial biota. Springer, Dordrecht. Part of the book series: *Environmental Pollution (EPOL, vol. 15)*. 2009. 368 p.
352. Kremenetskaya I., Alekseeva S., Slukovskaya M., Mosendz I., Drogobuzhskaya S., Ivanova L. Expanded vermiculite-reached product obtained from mining waste: the effect of roasting temperature on the agronomic properties // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2019 a. V. 56(1). P.103-113
353. Kremenetskaya I., Tereshchenko S., Alekseeva S., Mosendz I., Slukovskaya M., Ivanova L., Mikhailova I. Vermiculite-lizardite ameliorants from mining waste // Paper presented at the IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science*. 2019 b. 368. 012027 .
354. Kremenetskaya I.P., Lashchuk V.V., Volochkovskaya E.Y., Drogobuzhskaya S.V., Morozova T.A. A magnesia-silicate reagent for treating natural water from heavy metals emitted from the Kola Mining and metallurgical company (Monchegorsk area) // *Non-Ferrous Metals*. 2012. V. 7. P. 35–40.
355. Kuan H.L., Hallett P.D., Griffiths B.S., Gregory A.S., Watts C.W., Whitmore A.P. The biological and physical stability and resilience of a selection of Scottish soils to stresses // *Eur.*

J. Soil Sci. 2007. V. 58. P. 811–821.

356. Kukier U., Chaney R.L. In situ remediation of nickel phytotoxicity for different plant species // J. Plant Nutr. 2004. V. 27. P. 465–495.

357. Kukier, U., Chaney, R.L. Remediating Ni-phytotoxicity of contaminated Quarry muck soil using limestone and hydrous iron oxide // Can. J. Soil Sci. 2000. V. 80. P. 581–593.

358. Kumar K., Hundal L.S. Soil in the city: sustainably improving urban soils // Journal of Environmental Quality. 2016. V. 45 (1). P. 1-8.

359. Kumar M., Gogoi A., Kumari D., Borah R. Review of perspective, problems, challenges, and future scenario of metal contamination in the urban environment // Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste. 2017. V. 21(4). P. 1-16.

360. Kumaresan D., Cross A.T., Moreira-Grez B., Kariman K., Nevill P., Stevens J., Allcock R.J.N., O'Donnell A.G., Dixon K.W., Whiteley A.S. Microbial functional capacity is preserved within engineered soil formulations used in mine site restoration // Scientific Reports. 2017. V. 7 (1). P. 564.

361. Kumpiene J., Antelo J., Brannvall E., Carabante I., Ek K., Komárek M., Soderberg C., Warell L. In situ chemical stabilization of trace element-contaminated soil - field demonstrations and barriers to transition from laboratory to the field - a review // Applied Geochemistry. 2019. V. 100. P. 335-351.

362. Kumpiene J., Carabante I., Kasiuliene A., Austruy A., Mench M. Long-term stability of arsenic in iron amended contaminated soil // Environ. Pollut. 2021. V. 269. Art. 116017.

363. Kumpiene J., Giagnoni L., Marschner B., Denys S. Assessment of methods for determining bioavailability of trace elements in soils: a review // Pedosphere. 2017. V. 27. P. 389–406.

364. Kurganova I., Lopes de Gerenyu V., Six J., Kuzyakov Y. Carbon cost of collective farming collapse in Russia // Global change biology. 2014. V. 20(3). P. 938–947.

365. Kuzyakov Y., Friedel J.K., Stahr K. Review of mechanisms and quantification of priming effects // Soil Biol. Biochem. 2000. V. 32. P. 1485-1498.

366. Landsberg H.E. The urban climate. Academic, New York. 1981.

367. Lanphear B., Succop P., Roda S., Henningsen G. The effect of soil abatement on blood lead levels in children living near a former smelting and milling operation // Public Health Rep. 2003. V. 18. P. 83-91.

368. Laumbach R.J., Kipen H.M. Respiratory health effects of air pollution: update on biomass smoke and traffic pollution // Journal of Allergy and Clinical Immunology. 2012. V. 129(1). P. 3-11.

369. Le T.T.Y., Vijver M.G., Kinraide T.B., Peijnenburg W., Hendriks A.J. Modelling metal-metal interactions and metal toxicity to lettuce *Lactuca sativa* following mixture exposure (Cu^{2+} - Zn^{2+} and Cu^{2+} - Ag^{+}) // Environ Pollut. 2013. V. 176. P. 185–192.

370. Lee J.M., Tan J., Gill A.S., McGuire K.L. Evaluating the effects of canine urine on urban soil microbial communities // Urban Ecosystems. 2019. V. 22. P. 721–732.

371. Lefevre E., Bossa N., Wiesner M.R., Gunsch C.K. A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): behavior, transport and impacts on microbial communities // Sci. Total Environ. 2016. V. 565. P. 889–901.

372. Legendre P., Gallagher E.D. Ecologically Meaningful Transformations for Ordination of Species Data // Oecologia. 2001. V. 129 (2). P. 271-280.

373. Lehmann A., Stahr K. Nature and significance of anthropogenic urban soils // Journal of Soils and Sediments. 2007. V. 7 (4). P. 247-260.

374. Leitgib L., Kalman J., Gruiz K. Comparison of bioassays by testing whole soil and their water extract from contaminated sites // Chemosphere. 2007. V. 66. P. 428–434.

375. Levin M.J., Kim K.-H.J., Morel J.L., Burghardt W., Charzynski P., Shaw R.K. Soils

within Cities // Stuttgart. Catena. 2017. 253 p.

376. Lewis G.N. Valence and the structure of molecules / The Chemical Catalogue Company. New York. 1923.

377. Li C., Zhou K., Qin W., Tian C., Qi M., Yan X., et al. A review on heavy metals contamination in soil: effects, sources, and remediation techniques // Soil Sediment. Contamination: Int. J. 2019. V. 28 (4). P. 380–394.

378. Li I., Cheng Z., Paltseva A., Morin T., Smith B., Shaw R. Lead in New York city soils / In: Megacities 2050: Environmental consequences of urbanization. Proceedings of the VI International Conference on Landscape Architecture to Support City Sustainable Development (V.I. Vasenev, E. Dovletyarova, Z. Chen, R. Valentini, Eds.). 2018. P. 62-79.

379. Li J.H., Zhang R., Cheng B.H., Ye L.F., Li W.J., Shi X.M. Effects of nitrogen and phosphorus additions on decomposition and accumulation of soil organic carbon in alpine meadows on the Tibetan Plateau // Land Degradation and Development. 2021. V. 32. P. 1467–1477.

380. Li X., Poon C.S., Liu P.S. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong // Appl. Geochem. 2001. V. 16. P. 1361–1368.

381. Li X.M., Zhou W.Q. Optimizing urban greenspace spatial pattern to mitigate urban heat island effects: extending understanding from local to the city scale // Urban Forestry and Urban Greening. 2019. V. 41. P. 255–263.

382. Lillo-Robles F., Tapia-Gatica J., Díaz-Sieffer P., Moya H., Youlton C., Celis-Diez J.L., Santa-Cruz J., Ginocchio R., Sauve' S., Brykov V.A., Neaman A. Which Cu fraction governs phytotoxicity in field-collected soils contaminated by copper smelting activities in central Chile? // Chemosphere. 2020. V. 242. Art. 125176.

383. Lim H.S., Lee J.S., Chon H.T., Sager M. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au–Ag mine in Korea // Journal of Geochemical Exploration. 2008. V. 96(2–3). P. 223–230.

384. Liu C., Lu L., Huang T., Huang Y., Ding L., Zhao W. The distribution and health risk assessment of metals in soils in the vicinity of industrial sites in Dongguan, China // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2016. V. 13 (8). Art. 832.

385. Liu L., Chen H., Cai P., Liang W., Huang Q. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost // J Hazard Mater. 2009. V. 163. P. 563–567.

386. Liu X., Duan L., Mo J., Du E., Shen J., Lu X., Zhang Y., Zhou X., He C., Zhang F. Nitrogen deposition and its ecological impact in China: an overview // Environmental Pollution. 2011. V. 159. P. 2251-2264.

387. Liu Y., Vijver M.G., Peijnenburg W.J.G.M. Comparing three approaches in extending biotic ligand models to predict the toxicity of binary metal mixtures (Cu–Ni, Cu–Zn and Cu–Ag) to lettuce (*Lactuca sativa* L.) // Chemosphere. 2014 a. V. 112. P. 282–288.

388. Livesley S.J., Dougherty B.J., Smith A.J., Navaud D., Wylie L.J., Arndt S.K. Soil-atmosphere exchange of carbon dioxide, methane and nitrous oxide in urban garden systems: Impact of irrigation, fertiliser and mulch // Urban Ecosystems. 2010. V. 13(3). P. 273–293.

389. Long X.X., Yang X.E., Ni W.Z., Ye Z.Q., He Z.L., Calvert D.V., Stoffella J.P. Assessing zinc thresholds for phytotoxicity and potential dietary toxicity in selected vegetable crops // Commun Soil Sci Plant Anal. 2003. V. 34. P. 1421–1434.

390. Lopez B.E., Urban D., White P.S. Testing the effects of four urbanization filters on forest plant taxonomic, functional, and phylogenetic diversity // Ecological Applications. 2018. V. 28(8). P. 2197–2205.

391. López M.Á., Magnitski S. Nickel: The last of the essential micronutrients // Agronomia Colombiana. 2011. V. 29. P. 49-56.

392. Lorenz K., Lal R. Biogeochemical C and N cycles in urban soils // Environment

International. 2009 a. V. 35(1). P. 1–8.

393. Lorenz K., Lal R. Carbon sequestration in forest ecosystems / Springer Science & Business Media. 2009 b. 277 p.

394. Lorenz K., Lal R. Managing soil carbon stocks to enhance the resilience of urban ecosystems // Carbon Management. 2015. V. 6(1-20). P. 33–50.

395. Luo L.Q., Chu B.B., Liu Y., Wang X.F., Xu T., Bo Y. Distribution, origin, and transformation of metal and metalloid pollution in vegetable fields, irrigation water, and aerosols near a Pb-Zn mine // Environmental Science and Pollution Research. 2014. V. 21. P. 8242-8260.

396. Luo X.S., Ding J., Xu B., Wang Y.J., Li H.B., Yu S. Incorporating bioaccessibility into human health risk assessments of heavy metals in urban park soils // Science of The Total Environment. 2012. V. 424. P. 88-96.

397. Luo X.S., Li L.Z., Zhou D.M. Effect of cations on copper toxicity to wheat root: Implications for the biotic ligand model // Chemosphere. 2008. V. 73. P. 401-406.

398. Luo X.S., Yu S., Li X. D. Distribution, availability, and sources of trace metals in different particle size fractions of urban soils in Hong Kong: implications for assessing the risk to human health // Environmental Pollution. 2011. V. 159(5). P. 1317–1326.

399. Luo X.-S., Zhou D.-M., Liu X.-H., Wang Y.-J. Solid/solution partitioning and activity of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing city, China // Journal of Hazardous Materials. 2006. V. 131 (1-3). P. 19-27.

400. Lwin C.S., Seo B.H., Kim H.U., Owens G., Kim K.R. Application of soil amendments to contaminated soils for heavy metal immobilization and improved soil quality-a critical review // Soil Science and Plant Nutrition. 2018. V. 64. P. 156-167.

401. Lyytimäki J., Petersen L.K., Normander B., Bezák P. Nature as a nuisance ecosystem services and disservices to urban lifestyle // Science. 2008. V. 5 (3). P. 161-172.

402. Lyytimäki J., Sipilä M. Hopping on one leg - the challenge of ecosystem disservices for urban green management // Urban Forestry and Urban Greening. 2009. V. 8. P. 309-315.

403. Ma Y., Lombi E., Oliver I.W., Nolan A.L., McLaughlin M.J. Long-term aging of copper added to soils // Environmental Science and Technology. 2006. V. 40. P. 6310-6317.

404. Mackay J.E., Cunningham S.C., Cavagnaro T.R. Riparian reforestation: Are there changes in soil carbon and soil microbial communities? // Sci. Total Environ. 2016. V. 566–567. P. 960–967.

405. Mäder P., Fließbach A., Oberholzer H.-R. Bodenfruchtbarkeit bei integrierter und biologischer Bewirtschaftung. Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau. Ertragsund Umwelteleistungen integrierter und biologischer Anbausysteme des Ackerbaus. Zürich-Reckenholz. Schriftenreihe der FAL (Плодородие почвы в комплексном и органическом земледелии. Швейцарский федеральный научно-исследовательский институт агроэкологии и сельского хозяйства. Урожайность и экологические показатели интегрированных и органических систем культивирования в земледелии. Цюрих-Рекенхольц. Серия публикаций FAL). 2001. V. 36. P. 21-23.

406. Madrid L., Diaz-Barrientos E., Ruiz-Corte's E., Reinoso R., Biasioli M., Davidson C.M., Duarte A.C., Grzman H., Hossack I., Hursthouse A., et al. Potentially toxic metals in urban soils of six European cities: A pilot study on selected parks // J. Environ. Monitor. 2006. V. 8. P. 1158–1165.

407. Mahar A., Wang P., Ali A., Awasthi M.K., Lahori A.H., Wang Q., Li R.H., Zhang Z.Q. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2016. V. 126. P. 111-121.

408. Mairura F.S., Mugendi D.N, Mwanje J.L., Ramisch J.J., Mbugua P.K., Chianu J.N. Integrating scientific and farmer' evaluation of soil quality indicators in Central Kenya // Geoderma. 2007. V. 139. P. 134–143.

409. Makarov M.I., Malysheva T.I., Menyailo O.V., Soudzilovskaia N.A., Van Logtestijn R.S.P., Cornelissen J.H.C. Effect of K₂SO₄ concentration on extractability and isotope signature ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of soil C and N fractions // *Eur. J. Soil Sci.* 2015. V. 66. P. 417–426.
410. MA—Millennium Ecosystem Assessment Ecosystems and human well-being: a framework for assessment. Island Press, Washington, DC. 2003.
411. Mandal B.K., Ogra Y., Suzuki K.T. Speciation of arsenic in human nail and hair from arsenic-affected area by HPLC-inductively coupled argon plasma mass spectrometry // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2003. V. 189 (2). P. 73-83.
412. Manninen S., Zverev V., Bergman I., Kozlov M.V. Consequences of long-term severe industrial pollution for aboveground carbon and nitrogen pools in northern taiga forests at local and regional scales // *Sci Total Environ.* 2015. V. 536. P. 616–624.
413. Mansilla-Rivera I., Nazario C.M., Ramirez-Marrero F.A., Crespo C.J., Rodriguez-Sierra C.J. Assessing arsenic exposure from consumption of seafood from Vieques-Puerto Rico: a pilot biomonitoring study using different biomarkers // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2014. V. 66 (2). P. 162-175.
414. Mao Q., Huang G., Buyantuev A., Wu J., Luo S., Ma K. Spatial heterogeneity of urban soils: the case of the Beijing metropolitan region // *Chin. Ecol. Process.* 2014. V. 3. P. 1–11.
415. Marchiset-Ferlay N., Savanovitch C., Sauvart-Rochat M.P. What is the best biomarker to assess arsenic exposure via drinking water? // *Environ. Int.* 2012. V. 39 (1). P. 150-171.
416. Marcotullio P.J., Braimoh A.K., Onishi T. The Impact of urbanization on soils / In: *Land Use and Soil Resources*. A.K. Braimoh, P.L.G. Vlek (eds.). Springer Science + Business Media B.V. 2008. P. 201-250.
417. Marfenina O.E., Danilogorskaya A.A. Effect of elevated temperatures on composition and diversity of microfungal communities in natural and urban boreal soils, with emphasis on potentially pathogenic species // *Pedobiologia (Jena)*. 2017. V. 60. P. 11–19.
418. Marinari S., Bonifacio E., Moscatelli M.C., Falsone G., Antisari L.V., Vianello G. Soil development and microbial functional diversity: proposal for a methodological approach // *Geoderma*. 2013. V. 192 (1). P. 437-445.
419. Martínez-Alcalá I., Clemente R., Bernal M.P. Metal availability and chemical properties in the rhizosphere of *Lupinus albus* L. growing in a high-metal calcareous soil // *Water Air Soil Pollut.* 2009. V. 201. P. 283–293.
420. Maurer-Troxler C. Einsatz bodenbiologischer Parameter in der langfristigen Bodenbeobachtung des Kantons Bern (Использование биологических параметров почвы в долгосрочном мониторинге почвы в кантоне Берн) // *VBB Bull.* 1999. V. 3. P. 11–13.
421. Maxwell J.A. *Rock and mineral analysis* / Interscience Publishers, New York. 1968.
422. Mazurek R., Kowalska J., Gasiorek M., Setlak M. Micromorphological and physicochemical analyses of cultural layers in the urban soil of a medieval city // *Catena*. 2016. V. 41. P. 73–84.
423. McBratney A.B., Odch I.O.A., Bishop T.F.A., Dunbar M.S., Shatar T.M. An overview of pedometric techniques for use in soil survey // *Geoderma*. 2000. V. 97. P. 293–327.
424. McBride M, Sauve S, Hendershot W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils // *Eur J Soil Sci.* 2000. V. 48. P. 337–346.
425. McBride M.B. *Environmental Chemistry of Soils* / Oxford University Press, New York, NY. 1994.
426. McBride M.B., Cai M.F. Copper and zinc aging in soils for a decade: changes in metal extractability and phytotoxicity // *Environ. Chem.* 2016. V. 13. P. 160–167.
427. McBride M.B., Pitiranggon M., Kim B. A comparison of tests for extractable copper and zinc in metal-spiked and field-contaminated soil // *Soil Science*. 2009. V. 174. P. 439-444.

428. McGrath S., Zhao F.-J., Lombi E. Plant and rhizosphere processes involved in phytoremediation of metal-contaminated soils // *Plant and Soil*. 2001. V. 232. P. 207–214.
429. McKinney M.L. Effects of urbanization on species richness: A review of plants and animals // *Urban Ecosystems*. 2008. V. 11. P. 161-176.
430. McKinney M.L. Urbanization as a major cause of biotic homogenization // *Biological Conservation*. 2006. V. 127. P. 247–260.
431. McLaughlin M.J., Andrew S.J., Smart M.K., Smolders E. Effects of sulfate on cadmium uptake by Swiss chard: I. Effects of complexation and calcium competition in nutrient solutions // *Plant and Soil*. 1998. V. 202. P. 211-216.
432. Mengel K., Kirkby E.A. Principles of plant nutrition. / International Potash Institute. Worblaufen-Bern. 1978. 593 p.
433. Meriño-Gergichevich C., Alberdi M., Ivanov A.G., Reyes-Diaz M. Al³⁺-Ca²⁺ interaction in plants growing in acid soils: Al-phytotoxicity response to calcareous amendments // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 2010. V. 10. P. 217-243.
434. Mgelwa A.S., Hu Y.-L., Xu W.-B., Ge Z.-Q., Yu T.-W. Soil carbon and nitrogen availability are key determinants of soil microbial biomass and respiration in forests along urbanized rivers of southern China // *Urban Forestry and Urban Greening*. 2019. V. 43. Iss. 17. Art. 126351.
435. Mielke H.W. Nature and extent of metal-contaminated soils in urban environments (keynote talk) // *Environ. Geochem. Health*. 2016. V. 38. P. 987-999.
436. Mielke H.W., Alexander J., Langedal M., Ottesen R.T. Children, soils, and health: how do polluted soils influence children's health? / In: Johnson C.C., Demetriades A., Locutura J., Ottesen R.T. (Eds.), *Mapping the chemical environment of urban areas*. John Wiley & Sons. 2011. P. 134-150.
437. Mielke H.W., Gonzales C.R., Smith M.K., Mielke P.W. The urban environment and children's health: soils as an integrator of lead, zinc, and cadmium in New Orleans, Louisiana, U.S.A // *Environ. Res*. 1999. V. 81. P. 117-129.
438. Mielke H.W., Reagan P.L. Soil is an important pathway of human lead exposure // *Environ. Health Perspect*. 1998. V. 106. P. 217-229.
439. Mikryukov V.S., Dulya O.V., Vorobeichik E.L. Diversity and spatial structure of soil fungi and arbuscular mycorrhizal fungi in forest litter contaminated with copper smelter emissions // *Water Air Soil Pollut*. 2015. V. 226. P. 1-14.
440. Milone M.T., Sgherri C., Clijsters H., Navari-Izzo F. Antioxidative responses of wheat treated with realistic concentration of cadmium // *Environ Exp Bot*. 2003. V. 50. P. 265–276.
441. Mo J., Zhang W., Zhu W., Gundersen P., Fang Y., Li D. Nitrogen addition reduces soil respiration in a mature tropical forest in southern China // *Global Change Biology*. 2008. V. 14. Iss. 2. P. 403-412.
442. Mondaca P., Catrin J., Verdejo J., Sauvé S, Neaman A. Advances on the determination of thresholds of Cu phytotoxicity in field-contaminated soils in central Chile // *Environ Pollut*. 2017. V. 223. P. 146–152.
443. Mondaca P., Neaman A., Sauvé S., Salgado E., Bravo M. Solubility, partitioning, and activity of copper-contaminated soils in a semiarid region // *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2015. V. 178(3). P. 452–459.
444. Montvydiene D., Marciulioniene D. Assessment of toxic interaction of metals in binary mixtures using *Lepidium sativum* and *Spirodela polyrrhiza* // *Pol J Environ Stud*. 2007. V. 16. P. 777–783
445. Morel J.L., Chenu C., Lorenz K. Ecosystem services provided by soils of urban, industrial, traffic, mining, and military areas (SUITMAs) // *Journal of Soils and Sediments*. 2015. V. 15(8). P. 1659–1666.

446. Moreno-Caselles J., Moral R., Perez-Espinosa A., Perez-Murcia M.D. Cadmium accumulation and distribution in cucumber plant // *Journal of Plant Nutrition*. 2000. V. 23. P. 243-250.
447. Mortvedt I.I. Soil reactions of Cd contaminants in P fertilizers // *Agron. Abstr. Dec.* 3. 1978.
448. Moscatelli M.C., Secondi L., Marabottini R., Papp R., Stazi S.R., Mania E., Marinari S. Assessment of soil microbial functional diversity: land use and soil properties affect CLPP-MicroResp and enzymes responses // *Pedobiologia*. 2018. V. 66. P. 36–42.
449. Mueller N.C., Nowack B. Nanoparticles for remediation: solving big problems with little particles // *Elements*. 2020. V. 6. P. 395–400.
450. Muenia V., Gonzalez I., Neaman A. Effects of liming and nitrogen fertilization on the development of *Oenothera affinis* in a soil affected by copper mining // *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 2010. V. 10. P. 102-114.
451. Municipal Regulation of Public and Private Green Areas (In Italian). Municipality of Parma. 2016.
452. Murugan R., Loges R., Taube F., Sradnick A., Joergensen R.G. Changes in soil microbial biomass and residual indices as ecological indicators of land use change in temperate permanent grassland // *Microb. Ecol.* 2014. V. 67. P. 907–918.
453. Nagano H., Sugihara S., Prikhodko V.E., Manakhov D.V., Ivanov I.V., Matsushima M., Okitsu S., Manakhova E., Zdanovich G.B., Funakawa S., Kawahigashi M., Inubushi K. Microbial biomass and greenhouse gaseous dynamics of Eurasian steppe soils with different land-use histories located in Arkaim of South Urals // *Soil Sci. Plant Nutr.* 2012. V. 58. P. 238–244.
454. Nannipieri P., Kandeler E., Ruggiero P. Enzyme activities and microbiological and biochemical processes in soil / In: Burns R.G., Dick R.P. (eds) *Enzymes in the environment*. Marcel Dekker, New York. 2002. P. 1–34.
455. Neaman A., Ginocchio R., Yáñez C. Restoration and conservation actions: Chilean studies on phytoremediation of metal-polluted, acidic soils / In: Araújo, C., Shinn, C. (Eds.), *Ecotoxicology in Latin America*. Nova Publishers, Hauppauge, NY, USA. 2017 a. P. 551–562.
456. Neaman A., Ginocchio R., Yáñez C. Soil ecotoxicology: Chilean studies with soils polluted by copper mining / In: Araújo, C., Shinn, C. (Eds.), *Ecotoxicology in Latin America*. Nova Publishers, Hauppauge, NY, USA. 2017 b. P. 325–338.
457. Neaman A., Huerta S., Sauvé S. Effects of lime and compost on earthworm (*Eisenia fetida*) reproduction in copper and arsenic contaminated soils from the Puchuncaví Valley, Chile // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2012. V. 80. P. 386-392.
458. Neaman A., Huerta, S., Sauvé, S. Effects of lime and compost on earthworm (*Eisenia fetida*) reproduction in copper and arsenic contaminated soils from the Puchuncaví Valley, Chile // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2012. V. 80. P. 386–392.
459. Neaman A., Martinez C.E., Trolard F., Bourrie G. Trace element associations with Fe- and Mn-oxides in soil nodules: Comparison of selective dissolution with electron probe microanalysis // *Applied Geochemistry*. 2008. V. 23. P. 778-782.
460. Neaman A., Mouélé F., Trolard F., Bourrie G. Improved methods for selective dissolution of Mn oxides: applications for studying trace element associations // *Applied Geochemistry*. 2004. V. 19. P. 973-979.
461. Neaman A., Reyes L., Trolard F., Bourrie G., Sauvé S. Copper mobility in contaminated soils of the Puchuncaví valley, central Chile // *Geoderma*. 2009. V. 150 (3–4). P. 359-366.
462. Neaman A., Selles I., Martínez C.E., Dovletyarova E.A. Analyzing soil metal toxicity: Spiked or field-contaminated soils? // *Environ. Toxicol. Chem.* 2020. V. 39. P. 513-514.
463. Neaman A., Tapia-Pizarro F., Tarasova E., Brykov V., Brykova R., Slukovskaya M.,

Guzmán-Amado C., Stuckey J.W. The challenge of reducing metal phytotoxicity in soils affected by historical nickel-copper smelting operations in the Kola Peninsula, Russia // *AgroSur*. 2021. V. 49. P. 5-11.

464. Neaman A., Valenzuela P., Tapia-Gatica J., Selles I., Novoselov A.A., Dovletyarova E.A., Yáñez C., Krutyakov Y.A., Stuckey J.W. Chilean regulations on metal-polluted soils: the need to advance from adapting foreign laws towards developing sovereign legislation // *Environmental Research*. 2020. V. 185. Art. 109429

465. Nicholls A.M., Mal T.K. Effects of lead and copper exposure on growth of an invasive weed *Lythrum salicaria* L. (Purple Loosestrife) // *Ohio J. Sci.* 2003. V. 103. P. 129–133.

466. Nielsen M.N., Winding A. Microorganisms as indicators of soil health // NERI Technical Report No. 388. 2002. 85 p.

467. Niemeyer, J.C., Lolata, G.B., de Carvalho, G.M., Da Silva, E.M., Sousa, J.P., Nogueira, M. A. Microbial indicators of soil health as tools for ecological risk assessment of a metal contaminated site in Brazil // *Appl. Soil Ecol.* 2012. V. 59. P. 96–105.

468. Nikolaeva O., Rozanova M., Karpukhin M. Distribution of traffic-related contaminants in urban topsoils across a highway in Moscow // *Journal of Soils and Sediments*. 2016. V. 4 (17). P. 1045-1053.

469. Ning Z.H., Chambers R., Abdollahi K. Modeling air pollutant removal, carbon storage, and CO₂ sequestration potential of urban forests in Scotlandville, Louisiana, USA // *iForest – Biogeosciences and Forestry*. 2016. V. 9. P. 860–867.

470. Nishiyama T. The roles of Asia and Chile in the world copper market // *Resour. Pol.* 2005. V. 30. P. 131–139.

471. Nkansah M.A., Darko G., Dodd M., Opoku F., Bentum Essuman T., Antwi-Boasiako J., Fantke P. Assessment of pollution levels, potential ecological risk and human health risk of heavy metals/metalloids in dust around fuel filling stations from the Kumasi Metropolis, Ghana // *Cogent Environ. Sci.* 2017. V. 3. Art. 1412153.

472. Nolan A.L., Lombi E., McLaughlin M.J. Metal bioaccumulation and toxicity in soils - Why bother with speciation? // *Australian Journal of Chemistry*. 2003. V. 56. P. 77-91.

473. Nortcliff S. Standardization of soil quality attributed // *Agric Ecosyst Environ.* 2002. V. 88. P. 161–168.

474. NYSDEC. 6 NYCRR Part 375 - Environmental Remediation Programs. New York. 2006. New York State Department of Environmental Conservation.

475. O'Connor D., Peng T.Y., Zhang J.L., Tsang D.C.W., Alessi D.S., Shen Z.T., Bolan N.S., Hou D.Y. Biochar application for the remediation of heavy metal polluted land: a review of in situ field trials // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 619. P. 815–826.

476. OECD 208 (2006). Guidelines for the testing of chemicals. Terrestrial plant test: seedling emergence and seedling growth test. Organisation for Economic Cooperation and Development. Paris. 2006.

477. Oke T.R. *Boundary layer climates* / Methuen. London. 1987.

478. Oke T.R. City size and the urban heat island effect // *Atmos. Environ.* 1973. V. 7. P. 769–779.

479. OpenStreetMap. 2018. Retrieved from <https://www.openstreetmap.org>.

480. Ovsepyan L., Kurganova I., de Gerenyu V.L., Kuzyakov Y. Recovery of organic matter and microbial biomass after abandonment of degraded agricultural soils: the influence of climate // *Land Degradation and Development*. 2019. V. 30 (15). P. 1861-1874.

481. Paltseva A., Cheng Z.Q., Deeb M., Groffman P.M., Maddaloni M. Variability of bioaccessible lead in urban garden soils // *Soil Sci.* 2018. V. 183. P. 123–131.

482. Paltseva A.A., Neaman A. An emerging frontier: metal(loid) soil pollution threat under global climate change // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2020. V. 39. P. 1653-

1654.

483. Papa S., Bartoli G., Pellegrino A., Fioretto A. Microbial activities and trace element contents in an urban soil // *Environ. Monit. Assess.* 2010. V. 165(1–4). P. 193–203.
484. Pardo J., Mondaca P., Celis-Diez J.L., Ginocchio R., Navarro-Villaruel C., Neaman A. Assessment of revegetation of an acidic metal(loid)-polluted soils six years after the incorporation of lime with and without compost // *Geoderma*. 2018. V. 331. P. 81–86.
485. Parra S., Bravo M.A., Quiroz W., Moreno T., Karanasiou A., Font O., Vidal V., Cereceda F. Distribution of trace elements in particle size fractions for contaminated soils by a copper smelting from different zones of the Puchuncaví Valley (Chile) // *Chemosphere*. 2014 a. V. 111 (0). P. 513–521.
486. Peñaloza P., Durán J.M. Association between biometric characteristics of tomato seeds and seedling growth and development // *Electron J Biotechnol.* 2015. V. 18. P. 267–272.
487. Perez-Esteban J., Escolastico C., Moliner A., Masaguer A. Chemical speciation and mobilization of copper and zinc in naturally contaminated mine soils with citric and tartaric acids // *Chemosphere*. 2013. V. 90. P. 276–283.
488. PGS. Muestreo de suelos para las comunas de Quintero y Puchuncaví. Regio´n de Valparaíso, Santiago, Chile. 2015.
489. Pickett S.T.A., Cadenasso M.L., Grove J.M., Boone C.G., Groffman P.M., Irwin E., Kaushal S.S., Marshall V., McGrath B.P., Nilon C.H., Pouyat R.V., Szlavecz K., Troy A., Warren P. Urban ecological systems: scientific foundations and a decade of progress // *Journal of Environmental Management*. 2011. V. 92(3). P. 331–362.
490. Pickett S.T.A., Cadenasso M.L., Grove J.M., Groffman P.M., Band L.E., Boone C.G., Burch W.R., Grimmond C.S.B., Hom J., Jenkins J.C., Law N.L., Nilon C.H., Pouyat R.V., Szlavecz K., Warren P.S., Wilson M.A. Beyond urban legends: an emerging framework of urban ecology, as illustrated by the Baltimore Ecosystem Study // *Bioscience*. 2008. V. 58. P. 139–150.
491. Pierzynski G.M. Strategies for remediating trace-element contaminated sites / In: I.K. Iskandar, D.C. Adriano (Eds.). *Remediation of soils contaminated with metals*. Science Reviews, Northwood, UK. 1997.
492. Pillay S.V., Rao V.S., Rao K.V.N. Comparative effects of copper and zinc toxicity and tolerance of *Hyptis suaveolens* (L.) Poit. and *Helianthus annuus* (L.) // *Int J Environ Stud*. 1994. V. 46. P. 173–182.
493. Piotrowska-Długosz A., Charzyński P. The impact of the soil sealing degree on microbial biomass, enzymatic activity, and physicochemical properties in the Ekranic Technosols of Toruń (Poland) // *Journal of Soils and Sediments*. 2015. V. 15(1). P. 47–59.
494. Plumlee G., Morman S. Mine wastes and human health // *Elements*. 2011. V. 7 (6). P. 399–404.
495. Poggio L., Vrščaj B. A GIS-based human health risk assessment for urban green space planning - An example from Grugliasco (Italy) // *Science of The Total Environment*. 2009. V. 407. P. 5961–5970.
496. Poulsen P.H., Al-Soud W.A., Bergmark L., Magid J., Hansen L.H., Sørensen S.J. Effects of fertilization with urban and agricultural organic wastes in a field trial - prokaryotic diversity investigated by pyrosequencing // *Soil Biol. Biochem.* 2013. V. 57. P. 784–793.
497. Pouyat R.V., Carreiro M.M., Groffman P.M., Zuckerman M. Investigative approaches to urban biogeochemical cycles: New York metropolitan area and Baltimore as case studies / In: McDonnell M. et al (eds) *Ecology of cities and towns: a comparative approach*. Cambridge University Press, Cambridge. 2009. P. 329–352.
498. Pouyat R.V., Day S.D., Brown S., Schwarz K., Shaw R.E., Szlavecz K., Trammell T.L.E., Yesilonis I.D. Urban soils / In: R.V. Pouyat, Page-Dumroese D.S., Patel-Weyand T., Geiser L.H. (eds) *Forest and rangeland soils of the United States under changing conditions*. A

comprehensive science synthesis. Springer Nature Switzerland AG. 2020. P. 127-144.

499. Pouyat R.V., Szlavecz K., Yesilonis I.D., Groffman P.M., Schwarz K. Chemical, physical, and biological characteristics of urban soils / In: Urban ecosystem ecology. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madison. 2010. P. 119–152.

500. Pouyat R.V., Yesilonis I.D., Dombos M., Szlavecz K., Setälä H., Cilliers S., Yarwood S. A global comparison of surface soil characteristics across five cities: a test of the urban ecosystem convergence hypothesis // *Soil Science*. 2015. V. 180(4/5). P. 136–145.

501. Pouyat R.V., Yesilonis I.D., Szlavecz K., Csuzdi C., Hornung E., Korsos Z., Russell-Anelli J., Giorgio V. Response of forest soil properties to urbanization gradients in three metropolitan areas // *Landscape Ecology*. 2008. V. 23. P. 1187–1203.

502. Prieto-Fernandez A., Acea M.J., Carballas T. Soil microbial and extractable C and N after wildfire // *Biology and Fertility of Soils*. 1998. V. 27. P. 132–142.

503. Prokof'eva T., Gerasimova M., Lebedeva I., Martynenko I. An attempt of integrating the systematic of urban soils into the new Russian soil classification system // *Soil Sci Annu*. 2013. V. 64(1). P. 24–28.

504. Prokof'eva T.V., Kiryushin A.V., Shishkov V.A., Ivannikov F.A. The importance of dust material in urban soil formation: The experience on study of two young Technosols on dust depositions // *J. Soil. Sediment*. 2017. V. 17. P. 515–524.

505. Prudnikova E.V., Neaman A., Terekhova V.A., Karpukhin M.M., Vorobeichik E.L., Smorkalov I.A., Dovletyarova E.A., Navarro-Villarreal C., Ginocchio R., Peñaloza P. Root elongation method for the quality assessment of metal-polluted soils: whole soil or soil-water extract? // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 2020. V. 20. P. 2294-2303.

506. PUCV, UV, Evaluación de riesgos para la salud de las personas y biota terrestre por la presencia de contaminantes, en el área de influencia industrial y energética de las comunas de Concón, Quintero y Puchuncaví. 2014.

507. Qian Y., Follet R., Kimble J. Soil organic carbon input from urban turfgrasses // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2010. V. 74. P. 366–371.

508. Qin G., Wu J., Zheng X., Zhou R., Wei Z. Phosphorus forms and associated properties along an urban–rural gradient in Southern China // *Water*. 2019. V. 11. Art. 2504.

509. Qu C.S., Ma Z.W., Yang J., Liu Y., Bi J., Huang L. Human exposure pathways of heavy metals in a lead-zinc mining area, Jiangsu Province, China // *PLoS One*. 2012. V. 7 (11). e46793.

510. R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing. 2021.

511. Rachou J., Gagnon C., Sauvé S. Use of an ion-selective electrode for free copper measurements in low salinity and low ionic strength matrices // *Environ Chem*. 2007 a. V. 4. P. 90-97.

512. Rachou J., Hendershot W., Sauvé B. Soil organic matter impacts upon fluxes of cadmium in soils measured using diffusive gradients in thin films // *Commun Soil Sci Plant Anal*. 2007 b. V. 38. P. 1619–1636.

513. Raciti S., Groffman P., Jenkins J., Pouyat R., Fahey T., Pickett S., Cadenasso M. Accumulation of carbon and nitrogen in residential soils with different land-use histories // *Ecosystems*. 2011. V. 14. P. 287–297.

514. Raciti S.M., Groffman P.M., Fahey T.J. Nitrogen retention in urban lawns and forests // *Ecol Appl*. 2008. V. 18. P. 1615–1626.

515. Rahman A., Mostofa M.G., Nahar K., Hasanuzzaman M., Fujita M. Exogenous calcium alleviates cadmium-induced oxidative stress in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings by regulating the antioxidant defense and glyoxalase systems. Calcium-induced cadmium stress

tolerance in rice // *Brazilian Journal of Botany*. 2016. V. 39. P. 393-407.

516. Rehman M.Z.U., Rizwan M., Ali S., Sabir M., Sohail M.I. Contrasting effects of organic and inorganic amendments on reducing lead toxicity in wheat // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2017. V. 99. P. 642-647.

517. Reuter D., Robinson J. *Plant Analysis: an interpretation manual* / CSIRO Publishing. 1997.

518. Richards B.K., Steenhuis T.S., Peverly J.H., McBride M.B. Effect of sludge-processing mode, soil texture and soil pH on metal mobility in undisturbed soil columns under accelerated loading // *Environmental Pollution*. 2000. V. 109(2). P. 327-346.

519. Ritz K., Black H.I.J., Campbell C.D., Harrisa J.A., Wood C. Selecting biological indicators for monitoring soils: a framework for balancing scientific and technical opinion to assist policy development // *Ecological Indicators*. 2009. V. 9 (6). P. 1212-1221.

520. Rizwan M., Siddique M.T., Ahmed H., Iqbal M., Ziad T. Spatial variability of selected physico-chemical properties and macronutrients in the shale and sandstone derived soils // *Soil and Environment*. 2016. V. 35(1). P. 12-21.

521. *Road Regulation and Functional Classification of the Urban Streets of Rome Capital (in Italian)*. 2015.

522. Robinson D.A., Hockley N., Cooper D.M., Emmett B.A., Keith A.M., Lebron I., Reynolds B., Tipping E., Tye A.M., Watts C.W., Whalley W.R., Black H.I.J., Warren G.P., Robinson J.S. Natural capital and ecosystem services, developing an appropriate soils framework as a basis for valuation // *Soil Biol. Biochem*. 2013. V. 57. P. 1023-1033.

523. Romzaykina O.N., Vasenev V.I., Khakimova R.R., Hajiaghayeva R., Stoorvogel J.J., Dovletyarova E.A. Spatial variability of soil properties in the urban park before and after reconstruction // *Soil Environ*. 2017. V. 36(2). P. 155-165.

524. Roques A., Kerjcan M., Auclair D. Effects de la pollution atmospherique par le fluor et le dioxijde de soufre sur L'appareil reproducteur femelle de *Pinus silvestris* en foret de Roumare // *Environ. Pollut*. 1980. V. 21. P. 191.

525. Ross G.L. *Lead and human health: an update* // American council on science and health. New York. 2000. 64 p.

526. Rossiter D.G. Classification of urban and industrial soils in the World Reference Base for Soil Resources // *Journal of Soils and Sediments*. 2007. V. 7. P. 96-100.

527. Russo V.M., Bruton B.D, Sams C.E. Classification of temperature response in germination of Brassicas // *Ind Crop Prod*. 2010. V. 31. P. 48-51.

528. Ryan J.A., Scheckl K.G., Berti W.R., Brown S.L., Casteel S.W., Chaney R.L., Hallfrisch J., Doolan, M., Grevatt P., Maddaloni M., Mosby D. Reducing children's risk from lead in soil // *Environ. Sci. Technol*. 2004. V. 38(1). P. 18A-24A.

529. Saccá M.L., Caracciolo A.B., Di Lenola M., Grenni P. Ecosystem services provided by soil microorganisms / In: Lukac M., Grenni P., Gamboni M. (Eds.). *Soil biological communities and ecosystem resilience. Sustainability in plant and crop protection*. Springer International Publishing, Switzerland. 2017. P. 9-24.

530. Sadzawka A., Carrasco M.A., Demanet R., Flores H., Grez R., Mora M.L., Neaman A. *Métodos de análisis de tejidos vegetales / Segunda Edición. Serie actas INIA N° 40*. Santiago, Chile: Instituto de Investigaciones Agropecuarias. 2007.

531. Saint-Laurent D., Hähni M., St-Laurent J., Baril F. Comparative assessment of soil contamination by lead and heavy metals in riparian and agricultural areas (Southern Québec, Canada). *Int. // J. Environ. Res. Public Health*. 2010. V. 7. P. 3100-3114.

532. Salmani-Ghabeshi S., Palomo-Marín M.R., Bernalte E., Rueda-Holgado F., Miró-Rodríguez C., Cereceda-Balic F., Fadic X., Vidal V., Funes M., Pinilla-Gil E. Spatial gradient of human health risk from exposure to trace elements and radioactive pollutants in soils at the

- Puchuncaví-Ventanas industrial complex, Chile // *Environ. Pollut.* 2016. V. 218 (Suppl. C). P. 322-330.
533. Salmani-Ghabeshi S., Palomo-Marín M.R., Bernalte E., Rueda-Holgado F., Miró-Rodríguez C., Fadic-Ruiz X., Vidal-Cortez V., Cereceda-Balic F., Pinilla-Gil E. Long-term assessment of ecological risk from deposition of elemental pollutants in the vicinity of the industrial area of Puchuncaví-Ventanas, central Chile // *Sci. Total Environ.* 2015. V. 527–528. P. 335-343.
534. Santa-Cruz J., Peñaloza P., Korneykova M.V., Neaman A. Thresholds of metal and metalloid toxicity in field-collected anthropogenically contaminated soils: a review // *Geogr. Environ. Sustain.* 2021 a. V. 14. P. 6–21.
535. Santa-Cruz J., Vasenev I.I., Gaete H., Peñaloza P., Krutyakov Y.A., Neaman A. Metal ecotoxicity studies with spiked versus field-contaminated soils: Literature review, methodological shortcomings and research priorities // *Russian Journal of Ecology.* 2021 b. V. 52. P. 479-485.
536. Sarwar N., Malhi S.S., Zia M.H., Naeem A., Bibi S., Farid G. Role of mineral nutrition in minimizing cadmium accumulation by plants // *J Sci Food Agric.* 2010. V. 90. P. 925–937.
537. Sauvé S. Speciation of metals in soils / In: Allen HE (ed). *Bioavailability of metals in terrestrial ecosystems: importance of partitioning for bioavailability to invertebrates, microbes, and plants.* Metals and the Environment Series. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, Florida. 2002. P. 7–37.
538. Sauvé S., Dumestre A., McBride M.B., Hendershot W.H. Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of Pb^{2+} and Cu^{2+} // *Environmental Toxicology and Chemistry.* 1998. V. 17(8). P. 1481–1489.
539. Savva Y., Szlávecz K., Pouyat R., Groffman P., Heisler G. Effects of land use and vegetation cover on soil temperature in an urban ecosystem // *Soil Science Society of America Journal.* 2010. V. 74. P. 469–480.
540. Scharenbroch B.C., Lloyd J.E., Johnson-Maynard J.L. Distinguishing urban soils with physical, chemical, and biological properties // *Pedobiologia.* 2005. V. 49(4). P. 283–296.
541. Scheinberg I.H. Human health effects of copper / In: J.O. Nriagu (Ed.). *Copper in the Environment.* Part II: Health Effects. John Wiley & Sons, New York, NY. 1979. P. 17–31.
542. Schlesinger W.H., Cole J.J., Finzi A.C., Holland E.A. Introduction to coupled biogeochemical cycles // *Frontiers in Ecology and the Environment.* 2011. V. 9. Iss. 1. P. 5–8.
543. Schneider A., Friedl M.A., Potere D. A new map of global urban extent from MODIS satellite data // *Environmental Research Letters.* 2009. V. 4. Art. 44003.
544. Seifert K.A. Compendium of soil fungi - by K.H. Domsch, W. Gams, T.-H. Anderson // *European Journal of Soil Science.* 2008. V. 59 (5). P. 1007.
545. Selhorst A.L., Lal R. Carbon budgeting in golf course soils of Central Ohio // *Urban Ecosyst.* 2011. V. 14. P. 771–781.
546. Selles I., Neaman A., Krutyakov Y.A., Ginocchio R. Rising copper exposure effects on nutrient uptake in two species with distinct copper tolerance // *Russ J Plant Physiol.* 2021. V. 68. P. 300-306.
547. Selvi A., Rajasekar A., Theerthagiri J., Ananthaselvam A., Sathishkumar K., Madhavan J., Rahman P.K.S.M. Integrated remediation processes toward heavy metal removal/recovery from various environments - a review // *Front. Environ. Sci.* 2019. V. 7. Article 66.
548. Semerád J., Sevcu A., Nguyen N.H.A., Hrabak P., Spanek R., Bobcikova K., Pospiskova K., Filip J., Medrik I., Kaslik J., Safarik I., Filipova A., Nosek J., Pivokonsky M., Cajthaml T. Discovering the potential of an nZVI-biochar composite as a material for the nanobioremediation of chlorinated solvents in groundwater: degradation efficiency and effect on

resident microorganisms // *Chemosphere*. 2021. V. 281. Art. 130915.

549. Séré G., Schwartz C., Ouvrard S., Sauvage C., Renat J.C., Morel J.L. Soil construction: a step for ecological reclamation of Derelict Lands // *Journal of Soils and Sediments*. 2008. V. 8 (2). P.

550. Seto K.C., Fragkias M., Güneralp B., Reilly M.K. A Meta-analysis of global urban land expansion // *PLoS ONE*. 2011. V. 6. P. 1-8.

551. Seto K.C., Güneralp B., Hutyra L.R. Global forecast of urban expansion to 2030 and direct impacts on biodiversity and carbon pools // *Proc Nat Acad Sci*. 2012. V. 109(140). P. 16083–16088.

552. Shahbaz M., Kuzyakov Y., Sanaullah M., Heitkamp F., Zelenev V., Kumar A., Blagodatskaya E. Microbial decomposition of soil organic matter is mediated by quality and quantity of crop residues: mechanisms and thresholds // *Biology and Fertility of Soils*. 2017. V. 53 (3). P. 287–301.

553. Shannon C., Weaver W. *The Mathematical Theory of Communication*. 1964.

554. Shchegoleva A.S., Vasenev V.I., Mazirov I.M., Vasenev I.I., Prokhorov I.S., Gosse D.D. Changes of soil organic carbon stocks and CO₂ emissions at the early stages of urban turf grasses' development // *Urban Ecosyst*. 2017. V. 20(2). P. 131–140.

555. Sheldrick B.H., Wang C. Particle size distribution / In: Carter M. (ed). *Soil sampling and methods of analysis*. Boca Raton, Canadian Society of Soil Science, Lewis Publishers. 1993. P. 499–511.

556. Skróder H., Kippler M., Nermell B., Tofail F., Levi M., Rahman S.M., Raqib R., Vahter M. Major limitations in using element concentrations in hair as biomarkers of exposure to toxic and essential trace elements in children // *Environ. Health Perspect*. 2017. V. 125 (6). Art. 067021.

557. Slotnick M.J., Nriagu J.O. Validity of human nails as a biomarker of arsenic and selenium exposure: a review // *Environ. Res*. 2006. V. 102 (1). P. 125-139.

558. Slukovskaya M., Kremenetskaya I., Drogobuzhskaya S., Ivanova L., Mosendz I., Novikov A. Serpentine mining wastes-materials for soil rehabilitation in Cu-Ni polluted wastelands // *Soil Science*. 2018 a. V. 183. P. 141-149.

559. Slukovskaya M.V., Dolgikh A.V., Novikov A.I., Mosendz I.A., Kremenetskaya I.P. Soil respiration as indicator of Technosol toxicity // *Transactions of Fersman Scientific Session* 16. 2019. P. 529–533.

560. Slukovskaya M.V., Ivanova L.A., Kremenetskaya I.P., Gorbacheva T.T., Drogobuzhskaya S.V., Lashchuk V.V., Markovskaya E.F. Rehabilitation of industrial barren in arctic region using mining wastes // *The Open Ecology Journal*. 2018 b. V. 11. P. 1-13.

561. Slukovskaya M.V., Kremenetskaya I.P., Ivanova L.A., Vasilieva T.N. Remediation in conditions of an operating copper-nickel plant: results of perennial experiment // *Non-Ferrous Metals*. 2017. V. 2. P. 20–26.

562. Slukovskaya M.V., Vasenev V.I., Ivashchenko K.V., Dolgikh A.V., Novikov A.I., Kremenetskaya I.P., Ivanova L.A., Gubin S.V. Organic matter accumulation by alkaline-constructed soils in heavily metal-polluted area of Subarctic zone // *Journal of Soils and Sediments*. 2021. V. 21. P. 2071-2088.

563. Slukovskaya M.V., Vasenev V.I., Ivashchenko K.V., Morev D.V., Drogobuzhskaya S.V., Ivanova L.A., Kremenetskaya I.P. Technosols on mining wastes in the subarctic: efficiency of remediation under Cu-Ni atmospheric pollution // *International Soil and Water Conservation Research*. 2019. V. 7(3). P. 297–307.

564. Smagin A.V., Sadovnikova N.B., Vasenev V.I., Smagina M.V. Biodegradation of some organic materials in soils and soil constructions: experiments, modeling and prevention // *Materials*. 2018. V. 11 (10). Art. 1889.

565. Smilde K.W. Heavy-metal accumulation in crops grown on sewage sludge amended with metal salts // *Plant and Soil*. 1981. V. 62. P. 3-14.
566. Smolders E, Buekers J, Oliver I, McLaughlin MJ. Soil properties affecting toxicity of zinc to soil microbial properties in laboratory-spiked and field-contaminated soils // *Environ Toxicol Chem*. 2004. V. 23. P. 2633–2640.
567. Smolders E., Oorts K., van Sprang P., Schoeters I., Janssen C.R., McGrath S.P., McLaughlin M.J. Toxicity of trace metals in soil as affected by soil type and aging after contamination: using calibrated bioavailability models to set ecological soil standards // *Environ Toxicol Chem*. 2009. V. 28. P. 1633–1642.
568. Smolders, E., McGrath, S.P., Lombi, E., Karman, C.C., Bernhard, R., Cools, D., Van Den Brande, K., Van Os, B., Walrave, N. Comparison of toxicity of zinc for soil microbial processes between laboratory-contaminated and polluted field soils // *Environ. Toxicol. Chem*. 2003. V. 22. P. 2592–2598.
569. Song J., Zhao F.J., Luo Y.M., McGrath S.P., Zhang H. Copper uptake by *Elsholtzia splendens* and *Silene vulgaris* and assessment of copper phytoavailability in contaminated soils // *Environ Pollut*. 2004. V. 128. P. 307-315.
570. Song P., Xu D., Yue J., Ma Y., Dong S., Feng J. Recent advances in soil remediation technology for heavy metal contaminated sites: a critical review // *Science of the Total Environment*. 2022. V. 838. 156417.
571. Sparks D.L., Page A.L., Helmke P.A., Loeppert R.H., Soltanpour P.N., Tabatabai M.A., Summer M.E. Methods of soil analysis. Part III: Chemical methods / Soil Science Society of America Book Series No. 5. Soil Science Society of America, American Society of Agronomy, Madison. 1996. Art. 1390.
572. Sparling G.P., Schipper L.A., Bettjeman W., Hill R. Soil quality monitoring in New Zealand: practical lessons from a 6-year trial // *Agric Ecosyst Environ*. 2004. V. 104. P. 523–534.
573. Sposito G. *The chemistry of soils* / 3-rd edn. Oxford University Press New York, New York. 2016.
574. Spurgeon D, Hopkin S. Extrapolation of laboratory based OECD earth-worm test to metal-contaminated field sites // *Ecotoxicology*. 1995. V. 4. P. 190–205.
575. Spurway C.H. Soil reaction (pH) preferences of plants / In: *Special Bulletin*. Michigan Agricultural Experiment Station. 1941. P. 306.
576. Stefanowicz A.M., Niklinska M., Kapusta P., Szarek-Lukaszewska G. Pine forest and grassland differently influence the response of soil microbial communities to metal contamination // *Sci. Total Environ*. 2010. V. 408. P. 6134–6141.
577. Stefanowicz A.M., Niklinska M., Laskowski R. Pollution-induced tolerance of soil bacterial communities in meadow and forest ecosystems polluted with heavy metals // *Eur. J. Soil Biol*. 2009. V. 45. P. 363–369.
578. Stenberg B. Monitoring soil quality of arable land: microbiological indicators // *Acta Agric Scand Sect B Soil Plant Sci*. 1999. V. 49. P. 1–24.
579. Stigliani W.M., Doelman P., Salomons W., Schulin R., Smidt G.R.B., Vanderzee S. Chemical time bombs: predicting the unpredictable // *Environment*. 1991. V. 33. P. 4-30.
580. Stowhas T., Verdejo J., Yáñez C., Celis-Diez J.L., Martínez C.E., Neaman A. Zinc alleviates copper toxicity to symbiotic nitrogen fixation in agricultural soil affected by copper mining in central Chile // *Chemosphere*. 2018. V. 209. P. 960–963.
581. Stuckey J.W., Mondaca P., Guzmán-Amado C. Impact of mining contamination source on copper phytotoxicity in agricultural soils from central Chile // *AgroSur*. 2021. V. 49. P. 21-27.
582. Stuckey J.W., Neaman A., Ravella R., Komarneni S., Martinez C.E. Highly charged swelling mica reduces free and extractable Cu levels in Cu-contaminated soils // *Environmental*

Science&Technology. 2008. V. 42. P. 9197–9202.

583. Sun Y.Q., Yu I.K.M., Tsang D.C.W., Cao X.D., Lin D.H., Wang L.L., Graham N.J.D., Alessi D.S., Kom'arek M., Ok Y.S., Feng Y.J., Li X.D. Multifunctional iron- biochar composites for the removal of potentially toxic elements, inherent cations, and hetero-chloride from hydraulic fracturing wastewater // *Environ. Int.* 2019. V. 124. P. 521–532.

584. Svirejeva-Hopkins A., Schellnhuber J.H., Pomaz V.L. Urbanized territories as a specific component of the global carbon cycle // *Ecological Modelling.* 2004. V. 173. P. 295–312.

585. Tapia-Gatica J., González-Miranda I., Salgado E., Bravo M. A., Tessini C., Dovletyarova E.A., Paltseva A.A., Neaman A. Advanced determination of the spatial gradient of human health risk and ecological risk from exposure to As, Cu, Pb, and Zn in soils near the Ventanas Industrial Complex (Puchuncaví, Chile) // *Environmental Pollution.* 2020. V. 258. Art. 113488.

586. Tarasova E., Drogobuzhskaya S., Tapia-Pizarro F., Morev D.V., Brykov V.A., Dovletyarova E.A., Slukovskaya M., Navarro-Villarroel C., Paltseva A.A., Neaman A. Vermiculite-lizardite industrial wastes promote plant growth in a peat soil affected by a Cu/Ni smelter: a case study at the Kola Peninsula, Russia // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition.* 2020. V. 20. P. 1013-1018.

587. Team Core R.C.R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. 2018.

588. TEEB The economics of ecosystems and biodiversity: mainstreaming the economics of nature: a synthesis of the approach, conclusions and recommendations of TEEB / Progress Press, Malta. 2010.

589. Teh T., Norulaini N., Shahadat M., Wong Y., Omar A.K.M. Risk assessment of metal contamination in soil and groundwater in Asia: a review of recent trends as well as existing environmental laws and regulations // *Pedosphere.* 2016. V. 26. P. 431–450.

590. Thakali S., Allen H., Di Toro D., Ponizovsky A., Rooney C., Zhao F., McGrath S. A terrestrial biotic ligand model. 1. Development and application to Cu and Ni toxicities to barley root elongation in soils // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 7085-7093.

591. Thiele-Bruhn S., Schloter M., Wilke B.M., Beaudette L.A., Martin-Laurent F., Cheviron N., Mougin C., Römbke J. Identification of new microbial functional standards for soil quality assessment // *Soil.* 2020. V. 6 (1). P. 17-34.

592. Tian S., Lu L., Zhang J., Wang K., Brown P., He Z., Liang J., Yang X. Calcium protects roots of *Sedum alfredii* H. against cadmium-induced oxidative stress // *Chemosphere.* 2011. V. 84. P. 63-69.

593. Tiberg C., Kumpiene J., Gustafsson J.P., Marsz A., Persson I., Mench M., Kleja D.B. Immobilization of Cu and As in two contaminated soils with zero-valent iron - long-term performance and mechanisms // *Applied Geochemistry.* 2016. V. 67. P. 144-152.

594. Timofeev I.V., Kasimov N.S., Kosheleva N.E. Soil cover geochemistry of mining landscapes in the South-East of Transbaikalia (City of Zakamensk) // *Geography and Natural Resources.* 2016. V. 37(3). P. 200–211.

595. Tomasik P., Magadza C.M., Mhizha S., Chirume A., Zaranyika M.F., Muchiriri S. Metal-metal interactions in biological systems. Part IV. Freshwater snail *Bulinus globosus*. // *Water Air and Soil Pollution.* 1995. V. 83. P. 123-145.

596. Tseng W.P. Effects and dose - response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic // *Environ. Health Perspect.* 1977. V. 19. P. 109-119.

597. Tuna A.L., Kaya C., Ashraf M., Altunlu H., Yokas I., Yagmur B. The effects of calcium sulphate on growth, membrane stability and nutrient uptake of tomato plants grown under salt stress // *Environ. Exp. Bot.* 2007. V. 59. P. 173-178.

598. Ulriksen C., Ginocchio R., Mench M., Neaman A. Lime and compost promote plant

- re-colonization of metal-polluted, acidic soils // *Int. J. Phytoremediation*. 2012. V. 14. P. 820-833.
599. United Nations. World urbanization prospects 2018: Highlights [internet]. New York: United Nations - Department of Economic and Social Affairs; 2019.
600. UNDESA, Nations. United, DESA/Population division. Revision of World Urbanization Prospects. United Nations Department of Economic and Social Affairs, New York. 2018.
601. United Nations Population Fund, State of the World Population. 2007. Unleashing the Potential of Urban Growth. United Nations Population Fund, New York.
602. Upadhyay R., Panda S.K. Zinc reduces copper toxicity induced oxidative stress by promoting antioxidant defense in freshly grown aquatic duckweed *Spirodela polyrhiza* L. // *J Hazard Mater*. 2010. V. 175. P.:1081–1084.
603. US EPA, 1989 a. Risk characterization, in: US EPA (Ed.), Risk Assessment Guidance for Superfund, Human Health Evaluation Manual (Part A). Washington, DC. 1989 a.
604. US EPA, 1989 b. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A). Chapter 8: Risk Characterization, Office of Emergency and Remedial Response, Available at: U.S. Environmental Protection Agency, 1989 b. p. 31 http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/ragsa/pdf/rags_ch8.pdf.
605. US EPA, 1992. Guidelines for Exposure Assessment. Washington, DC. 1992.
606. US EPA, 1993. Reference dose (RfD): description and use in health risk assessments, Background Document 1A. <https://http://www.epa.gov/iris/reference-dose-rfd-description-and-use-health-risk-assessments>.
607. US EPA. 1996. Ecological Effects Test Guidelines, OPPTS 850.4200, Seed germination/root elongation toxicity test. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC. 1996.
608. US EPA, 1997. Exposure Factors Handbook, Washington, DC. 1997.
609. US EPA, 2001 a. No. 4. January 5, 2001. Lead; Identification of Dangerous Levels of Lead; Final Rule. Federal Register, Part III, vol. 66. US Environmental Protection Agency, 40 CFR part 745. <https://www.federalregister.gov/documents/2001/01/05/01-84/lead-identification-of-dangerous-levels-of-lead.pdf>.
610. US EPA, 2001 b. Process for conducting probabilistic risk assessment. In: US EPA (Ed.), Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume III (Part A), Washington, DC.
611. US EPA, 2011. Exposure Factors Handbook. 2011. Washington, DC. 2011.
612. US EPA, 2016. Toxicity relationship analysis Program (TRAP) version 1.3 United States environmental protection agency. Mid-Continent Ecology Division.
613. Vakula M.A., Guseva T.V., Tikhonova I.O., Molchanova Ya.P., Schelchikov K.A. Green and Resilient City: Obligatory Requirements and Voluntary Actions in Moscow / In: Green Technologies and Infrastructure to Enhance Urban Ecosystem Services. Proceedings of the Smart and Sustainable Cities Conference 2018. Springer Nature Switzerland AG 2020. V. Vasenev et al. (Eds.): SMSC 2018. Springer Geography. 2020. P. 249-268.
614. van der Does M., Korte L.F., Munday C.I., Brummer G.-J.A., Stuut J.-B.W. Particle size traces modern Saharan dust transport and deposition across the equatorial North Atlantic, *Atmos // Chem. Phys.* 2016. V. 16 (21). P. 13697-13710.
615. Van Kamp I., Leidelmeijer K., Marsman G., Hollander A. Urban environmental quality and human well-being: Towards a conceptual framework and demarcation of concepts; a literature study // *Landscape and Urban Planning*. 2003. V. 65. P. 5-18.
616. Vargas G., Verdejo J., Rivera A., Suárez D., Youlton C., Celis-Diez J.L., Le Bissonnais Y., Dovletyarova E.A., Neaman A. The effect of four calcium-based amendments on soil aggregate stability of two sandy topsoils // *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 2019. V. 182. P. 159-166.
617. Vasenev V., Kuzyakov Y. Urban soils as hot spots of anthropogenic carbon

accumulation: review of stocks, mechanisms and driving factors // *Land Degradation and Development*. 2018. V. 29(6). P. 1607–1622.

618. Vasenev V., Stoorvogel J., Vasenev I. Urban soil organic carbon and its spatial heterogeneity in comparison with natural and agricultural areas in the Moscow region // *Catena*. 2013. V. 107. P. 96–102.

619. Vasenev V., Varentsov M., Konstantinov P., Romzaykina O., Kanareykina I., Dvornikov Y., Manukyan V. Projecting urban heat island effect on the spatial-temporal variation of microbial respiration in urban soils of Moscow megalopolis // *Science of the Total Environment*. 2021. V. 786. Art. 147457.

620. Vasenev V.I., Smagin A.V., Ananyeva N.D., Ivashchenko K.V., Gavrilenko E.G., Prokofeva T.V., Patlseva A., Stoorvogel J.J., Gosse D.D., Valentini R. Urban soil's functions: Monitoring, assessment, and management / In: Rakshit A., Abhilash P., Singh H, Ghosh S. (eds). *Adaptive soil management: from theory to practices*. Springer Nature, Singapore. 2017 a. P. 359-409.

621. Vasenev V.I., Stoorvogel J.J., Ananyeva N.D., Ivashchenko K.V., Sarzhanov D.A., Epikhina A.S., Vasenev I.I., Valentini R. Quantifying spatial-temporal variability of carbon stocks and fluxes in urban soils: from local monitoring to regional modelling / In: Muthu S.S. (ed). *The carbon footprint handbook*. CRC Press, Boca Raton, FL. 2015. P. 185–222.

622. Vasenev V.I., Stoorvogel J.J., Dolgikh A.V., Ananyeva N.D., Ivashchenko K.V. Changes in soil organic carbon stocks by urbanization / In: Lal R., Stewart B.A. (eds). *Advance in soil science “Urban Soils”*. CRC Press Taylor and Francis Group, New York. 2017 b. P. 61-93.

623. Vasenev V.I., Stoorvogel J.J., Vasenev I.I., Valentini R. How to map soil organic stocks in highly urbanized region? // *Geoderma*. 2014. V. 226–227. P. 103–115.

624. Venkatachalam P., Jayaraj M., Manikandan R., Geetha N., Rene E.R., Sharma N., Sahi S. Zinc oxide nanoparticles (ZnONPs) alleviate heavy metal-induced toxicity in *Leucaena leucocephala* seedlings: a physiochemical analysis // *Plant Physiol Biochem*. 2017. V. 110. P. 59–69.

625. Verdejo J., Ginocchio R., Sauvé S., Mondaca P., Neaman A. Thresholds of copper toxicity to lettuce in field-collected agricultural soils exposed to copper mining activities in Chile // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 2016. V. 16. P. 154-158.

626. Verdejo J., Ginocchio R., Sauvé S., Salgado E., Neaman A. Thresholds of copper phytotoxicity in field-collected agricultural soils exposed to copper mining activities in Chile // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2015. V. 122. P. 171-177.

627. Verlinden M. On the acid decomposition of human blood and plasma for the determination of selenium // *Talanta*. 1982. V. 29 (10). P. 875-882.

628. Versieren L., Smets E., De Schampheleere K., Blust R., Smolders E. Mixture toxicity of copper and zinc to barley at low level effects can be described by the biotic ligand model // *Plant Soil*. 2014. V. 381. P. 131–142.

629. Vidal-Beaudet L., Galopin G., Grosbellet C. Effect of organic amendment for the construction of favourable urban soils for tree growth // *European Journal of Horticultural Science*. 2018. V. 83 (3). P. 173-186.

630. Vidal-Beaudet L., Schwartz C., Séré G. Using wastes for fertile urban soil construction - The French Research Project SITERRE; 2017.

631. Villavicencio G., Espinace R., Palma J., Fourie A., Valenzuela P. Failures of sand tailings dams in a highly seismic country // *Canadian geotechnical journal*. 2014. V. 51. P. 449–464.

632. Vítková M., Puschenreiter M., Komárek M. Effect of nano zero-valent iron application on As, Cd, Pb, and Zn availability in the rhizosphere of metal(loid) contaminated soils // *Chemosphere*. 2018. V. 200. P. 217–226.

633. Von Döhren P., Haase D. Ecosystem disservices research: A review of the state of

the art with a focus on cities // *Ecological Indicators*. 2015. V. 52. P. 490-497.

634. Walsh C.J., Waller K.A., Gehling R., MacNally R. Riverin einvertebrate assemblages are degraded more by catchment urbanization than by riparian deforestation // *Freshw Ecol*. 2007. V. 52. P. 574-587.

635. Wang M., Markert B., Shen W., Chen W., Peng C., Ouyang Z. Microbial biomass carbon and enzyme activities of urban soils in Beijing // *Environ. Sci. Pollut. Res*. 2011. V. 18. P. 958-967.

636. Wang M.M., Zhu Y., Cheng L.R., Anderson B., Zhao X.H., Wang D.Y., Ding A.Z. Review on utilization of biochar for metal-contaminated soil and sediment remediation // *Journal of Environmental Science*. 2018. V. 63. P. 156-173.

637. Wang P., De Schampelaere K.A.C., Kopittke P.M., Zhou D.M., Peijnenburg W., Lock K. Development of an electrostatic model predicting copper toxicity to plants // *J Exp Bot*. 2012. V. 63. P. 659-668.

638. Wang T., Fu J.J., Wang Y.W., Liao C.Y., Tao Y.Q., Jiang G.B. Use of scalp hair as indicator of human exposure to heavy metals in an electronic waste recycling area // *Environ. Pollut*. 2009. V. 157 (8-9). P. 2445-2451.

639. Wang X.T., Miao Y., Zhang Y., Li Y.C., Wu M.H., Yu G. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: occurrence, source apportionment and potential human health risk // *Sci. Total Environ*. 2013. V. 447. P. 80-89.

640. Wardle D.A. A comparative assessment of factors which influence microbial biomass carbon and nitrogen levels in soil // *Biol Rev*. 1992. V. 67. P. 321-358.

641. Wardle D.A., Bardgett R.D., Klironomos J.N., Setälä H., van der Putten W.H., Wall D.H. Ecological linkages between aboveground and belowground biota // *Science*. 2004. V. 304. P. 1629-1633.

642. Warma S.C. On the nature of competition between plants in the early phases of their development // *Annals of Botany*. 1938. No. 11. P. 203-225.

643. Washbourne C.L., Renforth P., Manning D.A.C. Investigating carbonate formation in urban soils as a method for capture and storage of atmospheric carbon // *Science of the Total Environment*. 2012. V. 431. P. 166-175.

644. Wedepohl K.H. The composition of the continental crust // *Geochem. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 1217-1232.

645. Węgrzyn M., Wietrzyk P., Lisowska M., Klimek B., Nicia P. What influences heavy metals accumulation in arctic lichen *Cetrariella delisei* in Svalbard? // *Polar Sci*. 2016. V. 10. P. 532-540.

646. Wei B., Yang L. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China // *Microchemical Journal*. 2010. V. 94(2). P. 99-107.

647. Weissmannová H.D., Pavlovský J. Indices of soil contamination by heavy metals – methodology of calculation for pollution assessment (minireview) // *Environmental Monitoring and Assessment*. 2017. V. 189(12). P. 616.

648. Wolch J.R., Byrne J., Newell J.P. (2014). Urban green space, public health, and environmental justice: the challenge of making cities 'just green enough' // *Landsc. Urban Plan*. 2014. V. 125. P. 234-244.

649. Wolfspurger M., Hauser G., Gößler W., Schlagenhafen C. Heavy metals in human hair samples from Austria and Italy: influence of sex and smoking habits // *ScTen*. 1994. V. 56. P. 235-242.

650. Wong C.S.C. Li X., Thornton I. Urban environmental geochemistry of trace metals. Review // *Environmental Pollution*. 2005. 142 (1). P. 1-16.

651. Wuana R. A., Okieimen F.E. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation // *International Scholarly*

Research Network ISRN Ecology. 2011. V. 2011. Art. 402647. 20 p.

652. Xie W., Peng C., Wang H., Chen W. Health risk assessment of trace metals in various environmental media, crops and human hair from a mining affected area // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2017. V. 14. P. 1595.

653. Xu J., Yang L., Wang Z., Dong G., Huang J., Wang Y. Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil // *Chemosphere*. 2006. V. 62. P. 602–607.

654. Xue W.J., Huang D.L., Zeng G.M., Wan J., Cheng M., Zhang C., Hu C.J., Li J. Performance and toxicity assessment of nanoscale zero valent iron particles in the remediation of contaminated soil: a review // *Chemosphere*. 2018. V. 210. P.1145-1156.

655. Xue Y., Yang L.S., Ouyang Z., Wei B.G., Yu J.P. Relationships between metal concentrations in human hair and in soil, road dust, and rice // *Hum. Ecol. Risk Assess*. 2015. V. 21 (4). P. 1007-1019.

656. Yang J.-L., Zhang G.-L. Formation, characteristics and eco-environmental implications of urban soils – a review // *Soil Science and Plant Nutrition*. 2015. V. 61. P. 30–46.

657. Yang N., Zou D., Yang M., Lin Z. Variations in soil microbial biomass carbon and soil dissolved organic carbon in the re-vegetation of Hilly slopes with purple soil // *PLoS One*. 2016. V. 11. e0166536.

658. Yang Q., Li Z., Lu X., Duan Q., Huang L., Bi J. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: pollution and risk assessment // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 642. P. 690–700.

659. Yang Y., Campbell C.D., Clark L., Cameron C.M., Paterson E. Microbial indicators of heavy metal contamination in urban and rural soils // *Chemosphere*. 2006. V. 63. P. 1942–1952.

660. Yazdi S.K., Dariani A.G. CO₂ emissions, urbanization and economic growth: evidence from Asian countries // *Economic Research-Ekonomiska Istrazivaja*. 2019. V. 32. P. 510–530.

661. Yevdokimov I., Larionova A., Blagodatskaya E. Microbial immobilisation of phosphorus in soils exposed to drying-rewetting and freeze-thawing cycles // *Biology and Fertility of Soils*. 2016. V. 52. P. 685–696.

662. Yousaf B., Amina Liu G., Wang R., Imtiaz M., Rizwan M.S., Zia-Ur-Rehman M., Qadir A., Si Y. The importance of evaluating metal exposure and predicting human health risks in urban-periurban environments influenced by emerging industry // *Chemosphere*. 2016. V. 150. P. 79-89.

663. Zarzsevszkij S., Vítkova´ M., Pospířskova´ K., Kolařík J., Hudcov´a B., Jurkovič L. Effect of soil water content on Sb/As stabilization by iron-based amendments and biochar in a contaminated mine soil // *Eur. J. Soil Sci*. 2022 (under review).

664. Zalasiewicz J., Waters C.N., Williams M., Barnosky A.D., Cearreta A., Crutzen P., Ellis E., Ellis M.A., Fairchild I.J., Grineval J., Haff P.K., Hajdas I., Leinfelder R., McNeill J., Odada E.O., Poirier C., Richter D., Steffen W., Summerhayes C., Syvitski J.P.M., Vidas D., Wagreich M., Wing S.L., Wolfe A.P., An Z., Oreskes N. When did the Anthropocene begin? A mid-twentieth century boundary level is stratigraphically optimal // *Quatern Int*. 2015. V. 383. P. 196-203.

665. Zhamoida V., Grigoriev A., Ryabchuk D., Evdokimenko A., Kotilainen A.T., Vallius H., Kaskela A.M. Ferromanganese concretions of the eastern Gulf of Finland - environmental role and effects of submarine mining // *Journal of Marine Systems*. 2017. V. 172. P. 178-187.

666. Zhang F.G., Xiao X., Wu X.M. Physiological and molecular mechanism of cadmium (Cd) tolerance at initial growth stage in rapeseed (*Brassica napus* L.) // *Ecotoxicol Environ Saf*. 2020. V. 197. Art. 110613.

667. Zhang G., Burghardt W., Lu Y., Gong Z. Phosphorus enriched soils of urban and

suburban Nanjing and their effect on groundwater phosphorus // *Journal Plant Nutrition and Soil Science*. 2001. V. 164. Iss. 3. P. 295-301.

668. Zhang G.-X., Xu J., Wang G.-B., Wu S.-S., Ruan H.-H. Soil respiration under different vegetation types in Nanjing urban green space // *Chin. J. Ecol.* 2010. V. 29(2). P. 274-280.

669. Zhang N.Q., Fang Z.Q., Zhang R.Y. Comparison of several amendments for in- site remediating chromium-contaminated farmland soil // *Water Air Soil Pollut.* 2017. V. 228 (10). Art. 400.

670. Zhao A., Tian X., Lu W., Gale W., Lu X., Cao Y. Effect of zinc on cadmium toxicity in winter wheat // *J Plant Nutr.* 2011. V. 34. P. 1372-1385.

671. Zhao H., Wu Y., Lan X., Yang Y., Wu X., Du L. Comprehensive assessment of harmful heavy metals in contaminated soil in order to score pollution level // *Scientific reports*. 2022. V. 12. Art. 3552.

672. Zheng M.X., Feng L., He J.N., Chen M., Zhang J.W., Zhang M.Y., Wang J. Delayed geochemical hazard: a tool for risk assessment of heavy metal polluted sites and case study // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 287. P. 197-206.

673. Zhou H.Y., Ma M.Y., Zhao Y.K., Baig S.A., Hu S.F., Ye M.Y., Wang J.L. Integrated green complexing agent and biochar modified nano zero-valent iron for hexavalent chromium removal: a characterisation and performance study // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 834. Art. 155080.

674. Zhou P., Zhao Y., Zhao Z., Chai T. Source mapping and determining of soil contamination by heavy metals using statistical analysis, artificial neural network, and adaptive genetic algorithm // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015. V. 3. P. 2569-2579.

675. Zhou Z., Sun O.J., Huang J., Li L., Liu P., Han X. Soil carbon and nitrogen stores and storage potential as affected by land-use in an agropastoral ecotone of northern China // *Biogeochemistry*. 2007. V. 82. P. 127–138.

676. Zhou Z., Zhang B., Liu H.T., Liang X.D., MaW.L., Shi Z.Y., Yang S.Q. Zinc effects on cadmium toxicity in two wheat varieties (*Triticum aestivum* L.) differing in grain cadmium accumulation // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019. V. 183. Art. 109562.

677. Zircle G., Lal R., Augustin B. Modelling carbon sequestration in home lawns // *Hort Science*. 2011. V. 46. P. 808–814.