


Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт экономики, управления и природопользования
Кафедра экологии и природопользования

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
 С.В. Верховец
подпись
« 21 » 06 2016 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

05.03.06 - экология и природопользование
05.03.06.01 - Экология

Оценка воздействия загрязнения почв медью и цинком на растения (на примере
Sinapsis alba, *Trifolium repens*, *Festuca arundinacea*, *Labularia maritima*)

Руководитель к.б.н


подпись, дата

Н.В. Пахарькова

Выпускник ЭБ12-01Б 131105950


подпись, дата

А.А. Глекнер

Нормоконтролер


подпись, дата

И.Г. Гетте

Красноярск 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Обзор литературы.....	5
1.1 Источники поступления тяжелых металлов в почву.....	5
1.2 Токсическое воздействие тяжелых металлов на растения.....	11
1.3 Проблемы и перспективы фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами.....	15
1.3.1 Фитоэкстракция.....	15
1.3.2 Фитодобыча.....	22
1.3.3 Фитостабилизация.....	24
1.3.4 Фитоиспарение.....	25
1.3.5 Ризофилтрация.....	25
2. Объекты, методы и район исследований.....	26
2.1 Отбор образцов почв.....	26
3. Результаты исследований и их обсуждение.....	35
Заключение.....	53
Список использованных источников.....	54

ВВЕДЕНИЕ

В результате бурного развития промышленности, энергетики и транспортных коммуникаций, интенсивной разработкой полезных ископаемых, роста химизации сельского хозяйства происходит резкий рост загрязнения окружающей среды и в первую очередь почв. Особое место среди загрязнений занимают тяжелые металлы, тяжелые металлы – это группа химических элементов, имеющих плотность более 5 г/см^3 , к ним относятся химические элементы с атомной массой свыше 40. Тяжелые металлы среди химических элементов наиболее токсичны. Основные источники антропогенного поступления тяжелых металлов в атмосферу, гидросферу и почву – это металлургические предприятия, тепловые электростанции, а также автомобильный транспорт. Тяжелые металлы попадают в организм человека из растительной пищи, а та в свою очередь аккумулирует их из почвы. Тяжелые металлы, попадая в организм человека, накапливаются в печени и почках и практически не выводятся из организма. Учитывая, что в последние годы многократно увеличилось число автомобилей, выбросов металлургических предприятий и предприятий ТЭЦ, рассеивающих тяжелые металлы в атмосфере, и те оседают на сельскохозяйственных угодьях, а также и использование удобрений, содержащих тяжелые металлы, проблема загрязнения почв тяжелыми металлами очень актуальна для сельского хозяйства.

В настоящее время в индустриально развитых странах активно развиваются экономичные и мягкие технологии ремедиации почв, загрязненных неорганическими и органическими контаминантами, в основе которых лежит способность специально подобранных видов высших растений и ассоциированной с ними микробиоты поглощать и аккумулировать в своей биомассе тяжелые металлы в количествах, значительно превышающих их содержание в среде произрастания. Впоследствии загрязненная биомасса удаляется и утилизируется. Простота и дешевизна этого способа очистки

загрязненных почв заключается в использовании обычных агротехнических приемов для выращивания растений. Данная технология может применяться как к органическим, так и к неорганическим поллютантам, находящимся в почве, воде или воздухе. Выделяют несколько фиторемедиационных методов, из которых основным для очистки почв от солей тяжелых металлов является фитоэкстракция. Ключевую роль в ее успешном применении имеет правильный подбор аккумулирующих металлы растений среди культурных или диких видов, характерных для данных почвенно-климатических условий и типа загрязнения. В настоящее время в мире идентифицировано около 400 видов гипераккумуляторов различных металлов из 22 семейств, использование которых в качестве растений – фиторемедиантов вызывает у исследователей большой интерес.

Целью данной работы является изучение устойчивости растений к тяжелым металлам, способности аккумулировать тяжелые металлы из почв, тем самым оценить способность растений очищать загрязненные почвы. В качестве поллютанта были использованы медь и цинк, а в качестве растений-аккумуляторов были выбраны *Sinapis alba*, *Festuca arundinacea*, *Trifolium repens*, *Lobularia maritima*. Виды подбирались с учетом условий произрастания, распространения.

Задачи:

- провести модельный опыт на трех типах почв с внесением меди и цинка (в концентрации 10 ПДК) и использованием растений-аккумуляторов,
- оценить состояние растений *Sinapis alba*, *Trifolium repens*, *Festuca arundinacea*, *Labularia maritima* в условиях загрязнения почв исследуемыми тяжелыми металлами,
- после 30-суточной экспозиции определить коэффициенты биологического поглощения растениями меди и цинка.

1. Обзор литературы

1.1 Источники поступления тяжелых металлов в почву

Источники поступления тяжелых металлов в почвах можно разделить на естественные и техногенные. Естественным источником тяжелых металлов, как и всех химических элементов, в почве является горная порода, на которой сформировался почвенный покров. В горных породах тяжелые металлы содержатся в минералах - концентраторах таких как: полевые шпаты, биотит, пироксены, амфиболы и некоторые другие. Главными носителями тяжелых металлов почве после выветривания становятся вторичные минералы, гидроксиды и оксиды полуторных элементов. Естественное (фоновое) содержание тяжелых металлов в почве необходимо знать для определения степени загрязнения почв.

Основные источники техногенного поступления тяжелых металлов в почву:

- Аэральные выпадение из стационарных источников и транспорта;
- Гидрогенное поступление от промышленных сточных вод;
- Осадки сточных вод (ОСВ);
- Отвалы руд, шлака и шламов;
- Поступление в почву с веществами, используемыми в качестве удобрений.

Аэральное поступление. Очень опасные источники загрязнения тяжелыми металлами. Промышленные объекты черной и цветной металлургии, тепловые электростанции, а также транспорт являются основными источниками поступления тяжелых металлов в атмосферу. В осадках выпадающих, на поверхность почвы содержатся: цинк, свинец, кадмий, кобальт, медь, никель и другие элементы. Аномалии тяжелых металлов распространяются, как правило, на расстояние до 10 км. Однако метеорологические условия и рельеф местности могут внести в это значение существенные поправки. Загрязнение почв достигает 15-30 км в направлении господствующих ветров, реже – до 100 км. Необходимо отметить важность оценки

содержания подвижных, усвояемых растениями форм металлов. Результаты многочисленных исследований показывают, что аномалии подвижных форм этих элементов значительно протяженнее и контрастнее, чем определяемые по валовому содержанию.

Таблица 1 - Наблюдаемое загрязнение почвы тяжелыми металлами вокруг предприятий тяжелой металлургии, мг/кг (Ковда В.А., 1985)

Расстояние	Pb	Zn	Cd
Вблизи	1500	3400	50
до 5 км	850-400	500-600	7-8
5-10 км	30-95	120-170	1-2
10-15 км	55-70	80-110	1-1,5

При сжигании угля, нефти в атмосферу поступают металлы, содержащиеся в них. К примеру, каменный уголь содержит хром, свинец, ртуть и др. металлы. Тепловые электростанции работающие на каменном угле, наносят существенный вред окружающей среде. Например, в выбросах Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса в соответствии с проектом может содержаться до 360т металлов в год.

Таким образом, тяжелые металлы, попадая в атмосферу, могут, распространяться на десятки километров от промышленных предприятий. К примеру, выбросы Норильского комбината обнаруживаются во мхах и травянистой растительности на расстоянии 95км. к северу и представлены свинцом, кадмием, никелем, медью, цинком и хромом. Из этого следует, что большое влияние в распространение тяжелых металлов оказывает роза ветров.

Значительную роль в загрязнении атмосферы тяжелыми металлами в крупных городах смело можно отдать автомобильному транспорту. Выхлопные газы автомобилей дают основную массу свинца и кадмия, при износе шин в воздух попадает цинк. В выбросах автомобиля содержатся более ста видов соединения, включая разные твердотельные взвешенные частицы, окись углерода, оксинитрид, оксиды азота, оксиды серы.

В России и европейских странах приняты стандарты ЕВРО, задающие как токсичность, так и количественные показатели, например:

- По Евро-3 выбросы: СН до 0,2 г/км, СО до 2,3 г/км и NO_x до 0,15 г/км
- По Евро-4 выбросы: СН до 0,1 г/км, СО до 1,0 г/км и NO_x до 0,08 г/км

Гидрогенное поступление от промышленных сточных вод: В отличие от аэрационного, гидрогенное загрязнение почв наиболее активно. В основном это касается почв сельскохозяйственного назначения. Среди гидрогенных загрязнителей преобладают соединения меди и ртути. Неочищенные сточные воды часто используют для орошения в засушливых странах. Яркий пример, такого загрязнения наблюдается в Китае, в пахотных почвах орошаемых неочищенными сточными водами количество меди выросло с 31 до 133 мг/кг, кадмия с 0,37 до 12,1 мг/кг (Wang et al., 2001; Wang, Li, 1999).

Осадки сточных вод (ОСВ): Из канализаций в очистных сооружениях накапливается большое количество органического вещества. Органическое вещество коммунальных стоков способно поглощать из воды катионы солей тяжелых металлов. На очистных станциях нерастворимая часть сточных вод отделяется в специальных отстойниках, а вода поступает в аэротенки, где происходит её биологическая очистка. Часть тяжелых металлов, находящихся в воде, поступает в аэротенки после первичных отстойников, переходит в органическое вещество активного ила и удаляется вместе с ним. (Алексеев Ю.В. 2008) С ростом городов по всему миру утилизация ОСВ становится все более актуальной проблемой. По приблизительным данным в России каждый год накапливается около 2,5 млн. т сухого вещества ОСВ, и только 4-6% от общего объема утилизируется в качестве удобрений, тогда как в Европе и США около 40% (Чемерис, Кусакина 2007). В городах с развитой промышленностью содержание тяжелых металлов в ОСВ велико, поэтому необходим контроль их содержания при использовании их в качестве удобрений. Например, ОСВ очистных сооружений ВАО города Тольятти содержат следующее количество металлов в мг/кг сухого вещества: Cu - 815, Cr - 2427, Co - 30, Ni - 1006, Cd - 63, Pb - 49, Zn - 2832, Fe - 13274 (Михайлов, 1996).

Отвалы руд, шлака и шламов: Причина загрязнений тяжелыми металлами почв и почвенно-грунтовых вод. В осадках очистных сооружений гальванических производств содержание хрома может достигать 150000 мг/кг (Перельман, Касимов, 1999), а Ni до 6000 мг/кг, Cu до 11000 мг/кг и Cd до 1600 мг/кг (Алтухова, 2010). Никель, медь, ртуть, мышьяк, ванадий, селен, хром попадают в почву из золоотвалов (Иванов, 1994–1997). Высоко содержание тяжелых металлов в металлургических шлаках. Содержание меди в шлаке старых отвалов Среднеуральского медеплавильного завода в города Ревда достигает 3000–10000 мг/кг (Иванов, 1994–1997).

Поступление в почву с веществами, используемыми в качестве удобрений:

Удобрения и используемые в качестве удобрений отходы помимо полезных для растений соединений содержат в себе примеси несущие потенциальную опасность. Некоторые опасные элементы, содержащиеся в удобрениях, представлены в таблице 1.

Использование некоторых пестицидов также служит источником поступления токсических элементов в почвы. Средства защиты растений могут служить источником загрязнения почв свинцом, мышьяком, медью, ртутью, цинком. Так, по сообщениям ряда авторов, применение арсенатов свинца может поднять содержание свинца в почвах до 500 мг/кг

Таблица 2 - Содержание тяжелых металлов и мышьяка в некоторых удобрениях (Facek, Z et al. 1985)

Элемент, мг/кг	Фосфат аммония	Суперфосфат порошковый	Комбинированное удобрение	Калийная соль
Мышьяк	4,7	1,4	4,4	4,6
Кадмий	29	7,8	28	18
Кобальт	1,7	0,6	1,0	0,2
Хром	13	5,7	5,5	2,2
Медь	41	29	27	60
Ртуть	22	9,9	9	3,6
Молибден	19	5,4	13	6,4
Никель	252	135	135	48
Цинк	67	24	31	11

Особое внимание следует уделить фосфорным удобрениям, в которых питательные элементы представлены солями ортофосфорной кислоты, так как они являются серьезным источником загрязнения различными металлами. Практически не растворяются в воде 3-замещенные фосфаты многовалентных металлов $Ca_3(PO_4)_2$. В простом суперфосфате содержатся такие тяжелые металлы как: Cd 50-170мг/кг, Cr 66-243 мг/кг, Co до 90 мг/кг, Cu 4-79мг/кг, Pb 7-92мг/кг, Ni 7-32мг/кг, V 70-180мг/кг и Zn 50-1430мг/кг (J. Caro 1964).

Органические удобрения значительно менее концентрированы по содержанию тяжелых металлов, чем минеральные, однако, учитывая разницу в применяемых нормах, их не стоит сбрасывать со счетов. Поэтому в хозяйствах, в которых применяются высокие нормы органических удобрений (как правило, эти хозяйства располагаются вблизи крупных животноводческих комплексов), необходимо учитывать в них содержание тяжелых металлов.

В целом опасными нужно считать, тяжелые металлы, растворенные в почвенном растворе, так как их растения способны поглощать. В свою очередь на подвижность тяжелых металлов влияет ряд факторов.

Подвижность тяжелых металлов зависит от ряда факторов:

1. Гранулометрический состав почв. Как известно чем тяжелее гранулометрический состав почв, тем выше их поглонительная способность. Это также касается и тяжелых металлов. Важную роль в сорбции тяжелых металлов играют глинистые минералы. Они могут удерживать металлы в результате обменного и необменного поглощения. Чем меньше размер частиц глинистых минералов, тем больше их суммарная поверхность и адсорбирующая способность. Поэтому почвы, имеющие тяжелый механический состав, будут иметь большую поглонительную способность, чем легкие почвы.
2. Реакция среды. При нейтральной и слабощелочной реакции среды образуются труднорастворимые соединения: гидроксиды, сульфиды, фосфаты, карбонаты и оксалаты тяжелых металлов. При возрастании кислотности в почве идет обратный процесс – труднорастворимые соединения переходят в более подвижные, при этом повышается подвижность многих тяжелых металлов. Но такие металлы как Мо и Сг способны в слабокислой и щелочной среде образовывать растворимые соли. Кроме того, такие тяжелые металлы, как Hg и Cd, способны сохранять подвижность в щелочной среде за счет образования комплексных соединений с органическим веществом почв.
3. Органическое вещество. Органическое вещество имеет высокую катионообменную способность. Органические соединения в почве способны образовывать с ТМ различные по растворимости комплексы. Наиболее активны в фиксации металлов карбоксильные группы. Металлы, связанные в комплексы с фульвокислотой, более доступны для корней растений, чем комплексы металлы с гуминовыми кислотами, которые могут быть как водно-растворимые, так и нерастворимые.
4. Fe и Al. Наряду с органическим веществом и глинистыми минералами оксиды и гидроксиды Al, Fe и Mn играют большую роль в адсорбции тяжелых металлов в почвах. Медь в значительной степени связывается с

гидроксидами железа. Поглощение тяжелых металлов гидроксидами зависит от pH среды. В кислых почвах Fe, Al, Mn находятся в подвижном состоянии, а при нейтрализации они превращаются в нерастворимые гидроксиды, которые образуют коллоиды, адсорбирующие другие тяжелые металлы из почвенных растворов.

1.2 Токсическое воздействие тяжелых металлов на растения

Тяжелые металлы способны поступать в растение как через надземные, так и подземные органы. Однако токсиканты, поступающие с пылью и жидкими осадками, остаются, в основном, в сорбированном виде на поверхности листьев и стеблей, не оказывая заметного влияния на само растение. Атмосферное поступление металлов на поверхность растения имеет значение лишь для сельскохозяйственных культур, поскольку эти металлы могут попасть в производимые продукты питания и корма. Поступление тяжелых металлов в корень происходит через поры клеточной оболочки с участием нескольких механизмов: прохождение по градиенту концентрации; с потоком растворителя; путем липоидной диффузии; с обменной диффузией, активным метаболическим переносом.

Дальнейший транспорт тяжелых металлов в растении через корни может быть активным (или метаболическим) и пассивным (неметаболическим). В первом случае поглощение и перемещение ионов металлов осуществляется по системе, состоящей из протопластов клеток, связанных плазмодесмами. При пассивном транспорте ионы, достигнув поверхности корня, попадают в свободное пространство корня и далее с транспирационным током передвигаются по растению. С активным транспортом по растению передвигается часть металлов, которые выполняют некоторые биологические функции (медь, цинк, кобальт и др.), а также металлы, химически подобные необходимым элементам (кадмий является химическим аналогом цинка). Однако большая часть металлов, особенно те, которые не являются необходимыми для растений (свинец), перемещаются посредством диффузии.

Вступая в контакт с клеточными стенками и рядом минеральных и органических соединений, содержащихся в клетках, металлы осаждаются и теряют биологическую активность. В то же время при загрязнении почвы большим количеством металлов некоторая их часть способна миновать защитные системы растения и оказать на него токсическое воздействие.

Действие токсичных элементов на растения основано на следующих процессах:

- вмешательство в функционирование ферментных систем: тяжелые металлы за счет своего химического подобия могут замещать некоторые необходимые растениям элементы в составе ферментов, нарушая их работу (так, кадмий способен замещать цинк в составе цинксодержащих ферментов);
- нарушение баланса элементов питания в растении: тяжелые металлы могут реагировать с некоторыми жизненно важными элементами (например, с фосфат-ионами), переводя их в нерастворимое состояние;
- конкуренция между ионами тяжелых металлов и необходимыми элементами за поступление в растение;
- изменение мембран, приводящее к нарушению ближнего и дальнего транспорта (Wallace, 1979).

Результатом этого возможно проявление некоторых визуальных признаков токсичности. Основные признаки угнетения растений под влиянием токсикантов неспецифичны и проявляются в основном в снижении всхожести семян, замедленном росте, ненормальном развитии корневых систем, хлорозе, увядании, гибели растений. Однако в сельскохозяйственном производстве следует учитывать, что визуальные признаки токсичности начинают проявляться, когда концентрации токсичных элементов значительно превышают санитарно-гигиенические нормативы, установленные для продукции растениеводства. При этом содержание элементов в почве, при котором появляются признаки фитотоксичности, также значительно превышают ПДК.

Так, признаки ртутного отравления проявляются при концентрации элемента в почве 25-50 мг/кг (ПДК 2,1 мг/кг), кадмиевого - при 25-100 мг/кг (ОДК 0,5-2,0), свинцового - 250-2000 мг/кг (ОДК 32-130 мг/кг), мышьякового - при 25-50 мг/кг (ОДК 2-10 мг/кг). Поэтому визуальная диагностика загрязненности почвы и растений металлами не имеет смысла. Кроме того, такие концентрации элементов в почве встречаются крайне редко и лишь в зонах примыкающих к некоторым промышленным предприятиям.

Устойчивость растений по отношению к токсикантам основана на следующих механизмах:

- уменьшение поступления токсикантов в организм;
- перевод токсикантов в неактивную форму путем их изоляции или осаждения;
- выведение токсикантов.

Следует, однако, учесть, что различные виды растений существенно отличаются по устойчивости к воздействию тяжелых металлов. Более того, результаты, полученные L.E.Sommers (1980), показывают, что даже различные сорта одной культуры дают широкий спектр уровней накопления металлов. В полевых опытах с несколькими сортами кукурузы, выращенными на почве, обработанной осадком сточных вод, содержание кадмия в листьях варьировало от 2,47 до 62,93 мг/кг, а в зерне – от 0,08 до 3,87 мг/кг.

Медь является необходимым и незаменимым элементом для жизни растений. Она является активатором отдельных ферментов и ферментных систем, связанных с окислительно-восстановительными реакциями хлоропластов (пластоцианин – функционирует как переносчик электронов при фотосинтезе)), содержится во многих медьсодержащих белках (аскорбат- и полифенолоксидазе, участвующих в метаболизме фенольных соединений (Эйхенбергер Э., 1993). Установлено, что медь активирует реакцию восстановления нитритов, фиксацию молекулярного азота. Недостаток меди не оказывает влияния на синтез растворимых соединений азота (аминокислоты, амиды), но тормозит синтез белковых соединений.

По Я.В.Пейве (1963), в среднем содержание меди в растениях составляет: в зерне пшеницы, ячменя, кукурузы – 3,0-6,0 мг/кг; в соломе злаков – 2,0-6,0 мг/кг; в сене бобовых – 5,0-6,0 мг/кг; в корнях сахарной свеклы – 5,0-7,0 мг/кг; в листьях сахарной свеклы – 4,0-7,0 мг/кг. При недостатке меди больше страдают молодые органы, поскольку медь не мобилизуется из более старых органов.

Недостаток меди вызывает хлороз листьев, потерю ими тургора, увядание, задержку стеблевания и слабое образование семян. Как правило, медное голодание проявляется у зерновых (пшеница, овес, ячмень) и плодовых (груша, яблоня, слива, цитрусовые) культур (Магницкий К.П., 1960).

При сильном загрязнении почв медью проявляется характерное для большинства тяжелых металлов распределение элемента по органам: большая его часть аккумулируется в корнях. При небольшом загрязнении дифференциация не столь заметна, что связано с биологической важностью меди для растений и способностью регулировать ее поглощение.

Токсичность меди связана с подавлением активности ферментов фосфатазы, каталазы, оксидазы, рибонуклеазы. Элемент взаимодействует с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость и вызывая разрывы. Медь является антагонистом ряда необходимых элементов (цинк, железо, кальций) и может вызвать их недостаточность.

Симптомы медной токсичности обычно проявляются, когда содержание элемента в растениях превышает 20-30 мг/кг сухой массы

Типичными признаками фитотоксичности меди являются хлороз, задержка роста побегов, ненормальное развитие корневой системы, увядание растения. Хлороз может быть связан с недостатком железа (медь – антагонист железа). Избыток меди снижает рост корня, развитие корневого чехлика становится ненормальным, его удлинение замедляется. В результате растение теряет способность усваивать элементы питания и воду (Бингам Ф.Т. и др., 1993).

1.3 Проблемы и перспективы фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами

1.3.1 Фитоэкстракция

Фитоэкстракция подразумевает удаление растениями ТМ из почвы и концентрирование их в надземных органах с последующей уборкой фитомассы. Таким образом, фитоэкстракция направлена на постепенную очистку загрязненной почвы. Успех фитоэкстракции определяется преимущественно доступностью загрязняющих металлов в почве или их мобилизацией под воздействием корневых выделений, способностью растений к аккумуляции и транслокации металлов, толерантностью к их высоким концентрациям и продуктивностью. Доступность металлов растениям может быть усилена с помощью различных мелиорантов. Фитомассу можно собрать и сжечь, а образовавшуюся золу захоронить, либо использовать как вторичное сырье или удобрение в испытывающих дефицит микроэлементов районах.

Открытие *растений гипераккумуляторов*, способных поглощать ТМ в 50–500 раз большем количестве по сравнению с обычными растениями, привело к революционному развитию технологий фитоэкстракции. Спустя четверть века после первого обзора, известно уже около 400 растений гипераккумуляторов, представляющих менее 0.2% всех покрытосеменных и входящих преимущественно в семейства сложноцветных (*Asteraceae*), крестоцветных (*Brassicaceae*), гвоздичных (*Caryophyllaceae*), осоковых (*Cyperaceae*), кунониевых (*Cunoniaceae*), бобовых (*Fabaceae*), флакуртиевых (*Flacourtiaceae*), губоцветных (*Lamiaceae*), мятликовых (*Poaceae*), фиалковых (*Violaceae*) и молочайных (*Euphorbiaceae*). Гипераккумуляторами считаются высшие растения, способные на обогащенных ТМ и металлоидами почвах накапливать >1 мг Au, Ag, >100 мг Cd, Se, Ta, >1000 мг Cu, Co, Cr, Ni, Pb, U, As и >10000 мг Mn, Zn на килограмм сухой массы побегов. Известны четыре вида гипераккумулятора As, один Cd, 30 Co, 34 Cu, 14 Pb, >320 Ni, 20 Se, 11 Zn и 10 Mn. Способность к гипераккумуляции металлов в наибольшей степени свойственна представителям семейства крестоцветных, включая 11 родов и 87

видов, в частности, Ni – 7 родов и 72 вида, Zn – 3 рода и 20 видов. Лучшим гипераккумулятором Ni является небольшое дерево *Sebertia acuminata* из Новой Каледонии, чей высушенный голубовато_зеленый латекс содержит $\approx 25\%$ металла. Различные виды ярутки (*Thlaspi*) способны к аккумуляции нескольких металлов, например, *T. caerulescense* – Cd, Ni, Pb и Zn, *T. goesingense* и *T. ochroleucum* – Ni и Zn, *T. rotundifolium* – Ni, Pb и Zn.

Вероятно, гипераккумуляция металлов является эволюционным приспособлением растений к жизни в малоблагоприятных местообитаниях с высоким содержанием ТМ в почвах на ультраосновных породах. Загадкой остаются преимущества, которые способность к гипераккумуляции металлов дает растениям. К этим преимуществам, вероятно, относятся толерантность к ТМ, засухоустойчивость, способность к конкуренции с менее толерантными растениями, непреднамеренное поглощение ТМ, защита от травоядных животных или патогенов. Несмотря на очевидную привлекательность защитной теории, некоторые исследователи считают, что во многих случаях аккумуляция ТМ не предохраняет растения от истребления травоядными.

Способность растений гипераккумуляторов поглощать и накапливать ТМ представляют большой интерес, однако механизмы этого явления до сих пор малопонятны и его физиологическая роль до конца не ясна. Большая часть информации о механизмах гипераккумуляции Ni получена для двух родов *Thlaspi* и *Alyssum* сем. *Brassicaceae* и вида *Berkheya coddii* сем. *Asteraceae*. В последние годы понимание физиологических процессов гипераккумуляции металлов увеличилось в результате развития возможностей исследований на молекулярном уровне. Сравнительный анализ видов рода *Alyssum*, различающихся по способности накапливать Ni, показал, что по ряду физиологических процессов гипераккумуляторы четко отличаются от исключателей. Гипераккумуляторы характеризуются замедленным ростом, повышенной долей корневой системы в массе растения и более интенсивной транспирацией по сравнению с исключателями. Гипераккумуляторы отличаются большей устойчивостью к действию Ni, хотя по сравнению с

исключателями поглощают его более интенсивно. Гипераккумуляторам свойственно не только большее поглощение Ni, но и более интенсивная загрузка его в ксилему, что наряду с более интенсивной транспирацией обеспечивает интенсивный поток Ni в побег. Это приводит к большему накоплению Ni в надземных частях растений гипераккумуляторов по сравнению с исключателями. Устойчивость растений гипераккумуляторов к действию Ni обеспечивается способностью его накопления в клетках эпидермы листа и ограничении поступления в активно фотосинтезирующие клетки мезофилла. Поступление и распределение Ni в корнях растений гипераккумуляторов и исключателей также существенно отличается.

При выборе растений большое значение имеют их приспособленность к местным почвенно-климатическим условиям, толерантность к высоким концентрациям металлов загрязнителей, способность к быстрому росту и производству большой биомассы, наличие мощной корневой системы, эффективность транспорта из корней в побеги, сопротивляемость болезням и вредителям, возможности агротехнической обработки и уборки, вероятность попадания в корм животным. Ни одно из растений не отвечает сейчас идеально всем этим критериям.

Многие растения гипераккумуляторы имеют обычно небольшую биомассу, что обуславливает длительный процесс очистки. Поэтому в качестве эффективных фитоэкстракторов были предложены деревья, обладающие глубокой корневой системой, интенсивной транспирацией, быстрым ростом и высокой продуктивностью. Наиболее распространено использование *Salix* spp. И *Populus* spp. для экстракции Cd и Zn из умеренно загрязненных почв. На загрязненных постиндустриальных землях целесообразно разведение быстрорастущих древесных видов с целью фитоэкстракции и производства возобновляемых источников энергии. Однако главными недостатками обычных древесных видов является невысокое концентрирование ими ТМ и, соответственно, низкая степень их извлечения из почв. Так, низкая доля (0.03–0.2%) Cu, Zn, Cd и Pb, связываемых корнями ели (*Piceaabies*) и тополя (*Populus*

tremula), в общих запасах металлов в почвах ставит под сомнение целесообразность использования этих деревьев в фитоэкстракции.

В поглощении и аккумуляции ТМ растениями важную роль играет взаимодействие корней и почвы в ризосфере. Наряду с обычными механизмами (увеличение удельной поверхности корней, транспорт элементов питания) гипераккумуляторам свойственны оригинальные пути влияния на ризосферу, включая уникальные физические характеристики корня или особенности переносчиков, способствующие поглощению редких элементов. Как и обычные растения, гипераккумуляторы регулируют растворимость редких элементов с помощью корневых экссудатов, поглощают подвижные элементы в ризосфере, изменяют рН. Кроме того, гипераккумуляторы оказывают мобилизующее действие на неподвижные соединения ТМ, а микроорганизмы ризосферы толерантны к металлам.

Ризосферные микроорганизмы, образующие микоризу, заметно влияют на экстракцию металлов растениями. Усиление фитоэкстракции с помощью микоризы достигается благодаря улучшению роста и продуктивности растений, увеличению толерантности растений к металлам и их содержания в растительных тканях. Три специфических механизма усиления гипераккумуляции металлов растениями с помощью микроорганизмов включают: рост площади поверхности корней и корневых волосков, увеличение растворимости металлов и ускорение их переноса из ризосферы в растения. Поиск оптимальных сочетаний растений и микроорганизмов – основная задача быстро развивающегося перспективного метода микробного усиления фитоэкстракции путем введения группы природных штаммов микроорганизмов или генноинженерных вариантов (*bioaugmentation-assisted phytoextraction*).

Если доступность металлов в почвах недостаточна для активного корневого поглощения, их мобилизация в раствор может быть усилена с помощью *хелатирующих или подкисляющих агентов*. Возможные подкисляющие вещества включают аммонийные удобрения, органические и неорганические кислоты и элементарную серу. Эффективно применение

хелатирующих (хелатообразующих) агентов, например, синтетических аминокполикарбонатовых кислот, таких как этилэтилендиаминтриуксусная кислота (ЭДТА или EDTA), гидроксиптилэтилендиаминтриуксусная кислота (ГЭДТА или HEDTA), этилендиаминдигидроксибензилуксусная кислота и др. Они усиливают фитоэкстракцию ряда ТМ, включая Cd, Cu, Ni, Pb и Zn [84]. Более того, хелатирующие агенты способны индуцировать поглощение свинца обычными сельскохозяйственными культурами, например, кукурузой и горохом. Так, применение ГЭДТА увеличило концентрацию Pb в почвенном растворе в 1000 раз, а в побегах кукурузы и гороха – с менее 500 до 10000 мг/кг. Такая усиливаемая, осуществляемая с помощью хелатирующих агентов (chelant_enhanced, chelantassisted) аккумуляция токсичных количеств металлов не накапливаемыми их в обычных условиях видами названа стимулируемой или индуцируемой хелатирующими агентами (chelant_induced) гипераккумуляцией. Обработка проводится в период максимального развития биомассы, обычно за неделю до уборки. Передвижение металлов из корней в надземную часть растения происходит с транспирационным потоком воды.

Эффективность комбинированной фитоэкстракции и промывания почв, загрязненных Pb (1750 мг/кг), Zn (1300 мг/кг) и Cd (7.2 мг/кг), с помощью биоразлагаемого хелатирующего агента – стереоизомера EDDS – была исследована в почвенных колонках с коноплей посевной. Внесение хелатирующего агента увеличило поглощение Pb, Zn и Cd наземной биомассой в 1930, 7.5 и 11 раз соответственно. Горизонтальный проницаемый барьер на глубине 30 см, состоящий из смеси опилок и вермикулита (первый слой мощностью 3 см) и смеси почвы, вермикулита и апатита (второй слой мощностью 3 см), уменьшал проникновение Pb, Zn и Cd в 435, 4 и 53 раз по сравнению с контролем, где 3.0, 4.3 и 3.3% первоначальных количеств металлов было вымыто в течение 6 недель ирригации.

Для очистки загрязненных почв до достижения ПДК или ОДК ТМ с помощью фитоэкстракции требуется обычно продолжительное время, измеряемое единицами и десятками лет. Фитоэкстракция загрязненных ТМ

почв Франции с помощью гипераккумулятора *Thlaspi caerulescens* может привести к снижению содержания Cd (10 мкг/кг) в почвах вдвое в течение одного сезона, тогда как экономически рентабельное (<10 лет) снижение высокого содержания Zn в почвах при низком уровне его биологической аккумуляции никогда не будет достигнуто [94]. Согласно результатам эксперимента с *B. coddii* в Новой Зеландии для очистки умеренно загрязненных (100 мг Ni/кг) почв до нормативов Европейского Союза (75 мг Ni/кг) необходимы 2 года, тогда как в сильнозагрязненных (2000–10000 мг Ni/кг) почв – 34–138 лет при биомассе 22 т/га. В полевом вегетационном эксперименте с разными видами и в течение трех лет валовое содержание Cd в почвах уменьшилось на 20% и Zn на 5%, а содержание металлов, экстрагируемых 1 М раствором NH₄NO₃, практически не изменилось.

Большую и до сих пор не решенную проблему представляет размещение, хранение и переработка загрязненной биомассы. Компостирование и уплотнение снижают объем фитомассы и транспортные расходы на ее перевозку, но усиливают вымывание растворимых металлорганических соединений. Одним из перспективных и экономически эффективных путей утилизации загрязненной биомассы является комбинирование фитоэкстракции с производством и коммерческим применением биомассы как источника энергии. Сжигание и газификация – наиболее важные направления производства электрической и тепловой энергии. Прямое сжигание должно проходить в контролируемых условиях с уменьшением объема фитомассы до 2–5% и должным размещением золы. Термохимическая газификация или термическая переработка растительной биомассы в газообразное топливо (биогаз) – сложный высокотехнологичный процесс, протекающий при температуре 800–1300°C. Получаемая при этом зола может быть использована как био(фито)руда (phyto_ore) в процессе фитодобычи (phytomining). Наряду с прямым сжиганием и газификацией эффективным методом термохимической переработки биомассы является пиролиз – процесс термического разложения органических соединений без доступа кислорода при относительно низких

температурах (500–800°C), позволяющий получить жидкие масла (так называемое пиротопливо, биотопливо, смолы), кокс и газы. При этом ТМ остаются в коксе, который используется в качестве топлива в промышленности.

Таким образом, фитоэкстракции свойственны те же преимущества и ограничения, что и фиторемедиации в целом. Фитоэкстракция эффективна лишь для почв, загрязненных рядом легко доступных растениям, потенциально токсичных металлов и металлоидов, например, Ni, Zn, As, для которых известны растения гипераккумуляторы с большой биомассой. В зависимости от особенностей растений и почв эффективность фитоэкстракции ограничена глубиной, доступной корневой системе (от 20–50 до 100 см). Медленный рост, поверхностная корневая система, низкая продуктивность часто лимитируют использование растений гипераккумуляторов. Успех фитоэкстракции во многом зависит от климатических и сезонных условий. Обычные сельскохозяйственные растения с высокой продуктивностью могут быть стимулированы к поглощению больших количеств малодоступных растениям металлов (например, Pb, Cr, U, Hg) путем усиления их подвижности с помощью мобилизующих агентов. Однако перспективы стимулируемой хелатирующими агентами фиторемедиации некоторыми исследователями ставятся под вопрос в связи с нежелательными экологическими рисками. Из экологических и экономических соображений внесение хелатирующих агентов должно быть сведено к минимуму. Основные требования к ним – быстрая биodeградация и оптимальный метод внесения. Длительность очистки, снижение эффективности фитоэкстракции с ростом загрязнения почв и недостаток знаний по агрономической практике и менеджменту ограничивают применение метода. Фитоэкстракция позволяет проводить очистку почв на больших площадях с неоднородным характером загрязнения *in situ*, однако нерешенным вопросом остается утилизация фитомассы. Для развития и практической реализации фитоэкстракции большинства ТМ необходимо существенное совершенствование метода, включая переход от преимущественно лабораторных к полевым экспериментам.

1.3.2 Фитодобыча

Фитодобыча, основанная на фитоэкстракции, подразумевает разработку малорентабельных рудных тел с использованием растений. Она включает выращивание растений гипераккумуляторов, сбор урожая и его сжигание для получения биоруды. Уникальными преимуществами фитодобычи являются: а) возможность эксплуатации руд, хвостохранилищ или минеральных почв, где применение традиционных способов добычи нерентабельно; б) практическое отсутствие серы в биоруде и меньшее потребление энергии при плавке по сравнению с сульфидными рудами в) большее содержание серы в биоруде по сравнению с обычными рудами и, несмотря на пониженную плотность, меньшее место для хранения г) привлекательность “зеленой” технологии с точки зрения сохранения природы как альтернативы открытой добыче низкосортных руд.

Наилучшими кандидатами для фитодобычи являются Au, Tl, Co и Ni благодаря их высокой стоимости и большой концентрации металлов в биомассе гипераккумуляторов. Хотя стоимость U сравнительно высока, его концентрация (100 мг/кг) в биомассе (10 т/га) видов рода *Atriplex* мала, что делает фитодобычу нерентабельной.

К настоящему времени разработана технология коммерческой фитоэкстракции Ni, включающая создание генетически модифицированных растений гипераккумуляторов, оптимизацию поглощения Ni с помощью агротехнических мероприятий, окультуривание диких растений. Примерами успешной фитоэкстракции и фитодобычи служит использование гипераккумулятора *Berkheya coddii* для очистки загрязненных ТМ, преимущественно Ni, почв около комбината в Растенбурге (Rustenburg), Южная Африка. Большая урожайность (20 т/га) и активное поглощение Ni (до 2–3%) привели к высокому накоплению металла в золе (15%), обеспечивающему его рентабельное повторное извлечение. Приблизительная рентабельность фитодобычи Ni на богатых металлом серпентиновых почвах в Австралии с

помощью *B. coddii* оценивается в 11500 AU\$/га/урожай, а Au с помощью *Brassica juncea* – в ~26000 AU\$/га/урожай.

В настоящее время фитодобыча имеет ограниченное потенциальное применение. Ей свойственны те же ограничения, что и фитоэкстракции, – зависимость от климатических и сезонных условий, кислотности и обеспеченности почв элементами питания, влияющих на рост растений, глубины корневой зоны, растворимости и доступности ТМ в почвах, экологические последствия мобилизации металлов в результате применения хелатирующих агентов. В северных регионах фитодобыча металлов с помощью гипераккумуляторов малоэффективна в связи с их низкой продуктивностью в условиях сурового климата.

Однако экономическая жизнеспособность фитодобычи улучшается с ростом цен на металлы. Финансовая привлекательность фитодобычи в перспективе должна возрастать, особенно при совмещении с другими технологиями, такими как фитоэкстракция и производство биотоплива.

Важнейшим преимуществом фитодобычи является возможность использования ее для ремедиации сильнозагрязненных нарушенных и деградированных земель, территорий горнодобывающих и промышленных предприятий, включая хвостохранилища. Естественное восстановление растительности на этих территориях займет десятки и сотни лет. Посадка растений гипераккумуляторов с целью фитодобычи будет ограничивать распространение металлов с ветровой эрозией и поверхностным стоком, их проникновение в грунтовые воды. Восстановление растительного покрова будет содействовать ускорению экологической сукцессии. Фитодобыча использует растения как дешевый и возобновляемый ресурс и, главным образом, солнце как источник энергии. Поэтому фитодобыча относится к экологически безопасным, эстетически приятным, неагрессивным и неразрушающим технологиям, имеющим высокую вероятность общественного признания и применения в промышленности.

1.3.3 Фитостабилизация

Фитостабилизация подразумевает сокращение мобильности и биологической доступности металлов в почве с помощью растений посредством иммобилизации и/или предотвращения миграции. В последнее время этот подход, основанный на способности растений запасать определенные элементы в своих органах и корневой зоне, называют также “фитосеквестированием” или “фитодепонированием” (phytosequestration). Связывание металлов достигается преимущественно путем абсорбции и аккумуляции корнями в ходе их роста и транспирации, адсорбции на поверхности корней, осаждения в корневой зоне благодаря связыванию органическими соединениями и физической стабилизации почв. Таким образом, в отличие от других технологий фиторемедиации, фитостабилизация нацелена не на очистку загрязненной почвы, а на инактивацию загрязняющих металлов и снижение загрязнения сопредельных сред. Связывание металлов может быть усилено с помощью различных мелиорантов, способствующих сорбции и осаждению поллютантов (хемофитостабилизация).

Стабилизации ТМ в почвах способствует внесение различных *мелиорантов*. В качестве сорбентов используют широкий ряд природных минеральных (слоистые силикаты, цеолиты, оксиды Al, Fe и Mn) и органических (торф) веществ, отходов промышленности (шлаки, золы, отходы производства Al, фосфогипс, опилки, кора, лигнин), городского (осадки сточных вод) и сельского хозяйства (навоз, солома, компосты), а также специально разработанных материалов (SLOVAKITE®, Vauxsol™, наноразмерные оксиды металлов, в том числе обладающие магнитными свойствами). Наряду с сорбцией весомый вклад в связывание ТМ в почвах вносят процессы осаждения, например, в результате добавления традиционных фосфатных соединений и извести.

1.3.4 Фитоиспарение

Фитоиспарение основано на способности растений (или растительно_микробной ассоциации) поглощать загрязняющие элементы (Se, As, Hg), трансформировать в малотоксичные летучие соединения и испарять в атмосферу. Первоначально фитоиспарение было использовано для удаления ртути в результате превращения ее двухвалентных катионов в легко испаряющуюся атомарную форму.

1.3.5 Ризофильтрация

Под ризофильтрацией понимается очистка загрязненных вод с помощью абсорбции, концентрирования и осаждения металлов корнями растений. Растения могут быть использованы как фильтры на конструируемых заболоченных территориях или в гидропонных установках. Эти сложные экосистемы растений, микроорганизмов и осадков, действующие совместно как биогеохимические фильтры, эффективно удаляют поллютанты из сточных вод. Конструируемые заболоченные территории полезны для фильтрации больших объемов сточных вод, тогда как сравнительно дорогие лабораторные гидропонные установки – для относительно маленьких объемов, содержащих вредные неорганические соединения, например, ТМ или радионуклиды. В вегетационном эксперименте *Carex pendula*, осока висячая, многолетнее травянистое растение сырых местообитаний, аккумулировала значительное количество Pb, особенно в корнях. Хотя возрастающая концентрация Pb в сточных водах угнетала рост *C. pendula*, осока была толерантна к высокому (до 1600 мг/кг) содержанию металла при концентрации его в воде 10 мг/л. Таким образом, *C. pendula* может быть использована для очистки загрязненных Pb сточных вод.

2. Объекты, методы и район исследований

2.1 Отбор образцов почв

Для проведения исследований в районе поселка «Памяти 13 борцов» с трех участков (березняк, сосняк и открытый участок) были отобраны образцы почв для посадки растений с целью изучения их способности произрастать на загрязненных медью почвах. Отбор проводился из верхнего органического горизонта.

После проведения необходимых мероприятий были определены типы почв. На участке под березовым лесом «серая глееватая», под сосновым лесом «темно-серая» и на открытом участке «агротемно-серая» (Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И., 2004).

Серая глееватая характеризуется наличием серогумусового аккумулятивного горизонта, количественные характеристики которого приближены к нижним пределам показателей тёмногумусового горизонта. Он имеет мощность 20–25 см и комковатую или комковато-пороховидную структуру.

В отличие от дерново-подзолистых почв, в серых почвах отсутствует обособленный элювиальный горизонт EL. Его место занимает специфический гумусово-элювиальный горизонт AEL, имеющий комковатую, иногда плитчато-комковатую структуру и более светлую, чем в горизонт AY, окраску. При переходе от элювиальной толщи к текстурной выделяется субэлювиальный горизонт BEL, состоящий из комбинации белесых, светлых, бурых, иногда тёмных фрагментов, различающихся по сложению, гранулометрическому составу и структуре. Белесые и светлые фрагменты легче по гранулометрическому составу, бесструктурные или имеют тенденцию к горизонтальной делимости. Более тёмные суглинисто-глинистые фрагменты сохраняют элементы ореховатой структуры, свойственной текстурному горизонту.

Характерным для серых почв образованием является так называемый «второй гумусовый горизонт» реликтовой природы, который имеет обильные светлые скелетаны на поверхности структурных отдельностей и большей частью совмещается с субэлювиальным горизонтом. Более подробно его свойства описаны в соответствующем подтипе.

Текстурный горизонт буро-коричневый, плотный, с отчетливо выраженной многопорядковой призмовидно-ореховатой структурой. Поверхность педов покрыта глянцевыми тёмно-серыми или тёмно-коричневыми кутанами, сформированными за счет иллювиирования органического вещества и глины, а также светлыми скелетанами.

В нижней части профиля (обычно глубже 110-120 см) возможно присутствие карбонатов в виде прожилок (псевдомицелия) и твердых конкреций.

Реакция почв слабокислая, в нижней части может быть нейтральной, а при наличии карбонатов – слабощелочной. Содержание гумуса в горизонте АУ составляет обычно 4–6%. Соотношение гуминовых и фульвокислот около 1. В верхних горизонтах поглощающий комплекс близок к насыщению, реже не насыщен основаниями. Их сумма составляет 20–40 мг-экв с преобладанием обменного кальция. КД в почвах на однородных пылеватых породах колеблется около 1,4–2,2. Отличаются наличием четко выраженных признаков оглеения в средней и нижней частях профиля в виде отдельных сизоватых и ржавых разводов и пятен. Формируются в условиях дополнительного увлажнения.

Серые почвы формируются под широколиственными лесами в Европейской России и под хвойно-мелколиственными лесами – в Сибири.

Агротемно - серые почвы типа отличаются от природных аналогов наличием тёмногумусового агрогоризонта, ниже которого залегает сохранившаяся нижняя часть естественного тёмногумусового горизонта со светлыми скелетанами на поверхности педов. В случае малой мощности исходного тёмногумусового горизонта и полного его включения в агрогоризонт, последний может непосредственно залегать на субэлювиальном

горизонте BEL, который является диагностическим при разделении агротёмно-серых почв и глинисто-иллювиальных чернозёмов.

Содержание гумуса в горизонте PU 3,5-5,5%, его состав фульватно-гуматный. Реакция среды слабокислая, иногда нейтральная, в горизонте, содержащем карбонаты, - слабощелочная. Поглощающий комплекс обычно насыщен основаниями. Коэффициент дифференциации профиля по илу (КД) не более 2.

Агротёмно-серые почвы формируются преимущественно при земледельческом освоении тёмно-серых почв, хотя можно допустить их образование при длительной и интенсивной проградации агросерых почв.

Темно - серые отличаются от серых почв наличием тёмногумусового аккумулятивного горизонта и отсутствием горизонта AEL. Темногумусовый горизонт имеет мощность 25-50 см и комковатую или зернисто-комковатую структуру. Его нижняя часть характеризуется осветлением за счет скелетан на поверхности педов.

Субэлювиальный горизонт BEL является диагностическим при отделении от глинисто-иллювиальных чернозёмов. Текстурированный горизонт похож по строению на аналогичный горизонт серых почв, отличаясь меньшей степенью деградации (меньшим внедрением светлого материала). Карбонаты могут присутствовать на той же глубине и представлены теми же формами новообразований, что и в серых почвах.

Содержание гумуса в горизонте AU 5-8%, его состав фульватно-гуматный. Реакция среды слабокислая, иногда нейтральная, в горизонте, содержащем карбонаты - слабощелочная. Поглощающий комплекс обычно насыщен основаниями. Дифференциация профиля по илу по сравнению с серыми почвами выражена несколько слабее – КД не более 2. Темно-серые почвы имеют тот же ареал, что и серые почвы, занимают относительно пологие и пониженные поверхности. (Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И., 2004).

В качестве исследуемых видов растений были выбраны такие гипераккумуляторы тяжелых металлов, как *Sinapis alba*, *Festuca arundinacea*, *Trifolium repens*, *Lobularia maritima*. Виды подбирались с учетом условий произрастания, распространения. В качестве поллютантов были выбраны цинк и медь.

На каждом типе почв были посажены выбранные нами виды по 30 семян на каждый контейнер. В итоге мы получили на каждый тип почв по 8 контейнеров с почвой массой 500 грамм.

ПДК меди составляет 23 мг/кг (Соколов, Черников 1999). Для эксперимента было принято решение превысить ПДК в 10 раз. Медь вносили в виде раствора соли $CuSO_4 + 5H_2O$.

Рассчитаем процентное содержание Cu:

$$63.5 \rightarrow 249.5$$

$$x \rightarrow 100\%$$

Получаем, что процентное содержание Cu от общей молекулярной массы составляет 25.45%

Масса почвы в одном контейнере составляет 500грамм, таким образом чтобы превысить ПДК в 10 раз нам необходимо 115мг Cu. Контейнеров в которые будем вносить медь 12 таким образом получаем что нам необходимо 1380мг Cu

Далее необходимо рассчитать, сколько мг $CuSO_4 + 5H_2O$ содержит необходимое нам количество меди.

$$25.45\% \rightarrow 1380 \text{ мг}$$

$$100\% \rightarrow 5422 \text{ мг}$$

Навеска была растворена в воде объемом 600 мл и равномерно разлита в контейнеры с исследуемыми образцами.

ПДК для цинка составляет 110 мг/кг (Соколов, Черников 1999). Для эксперимента было принято решение превысить ПДК в 10 раз. Цинк вносили в виде раствора соли $ZnSO_4 + 7H_2O$

Рассчитаем процентное содержание Zn

$$65,5 \rightarrow 287.5$$

$$X \rightarrow 100\%$$

Получаем, что процентное содержание цинка в общей молекулярной массе составляет 22.8%. Масса цинка необходимая нам для превышения ПДК в 10 раз на 12 контейнеров с почвой массой 500 грамм будет составлять 6600мг.

Далее рассчитываем, сколько цинкового купороса необходимо для получения 6600мг чистого цинка.

$$22.8\% \rightarrow 6600 \text{ мг}$$

$$100\% \rightarrow 28947 \text{ мг}$$

Необходимую массу соли растворили в дистиллированной воде объемом 600 мл. и аналогично разлита по образцам. Растения выращивались в течении месяца.

Также были проведены анализы физико-химических свойств почв влияющих на подвижность тяжелых металлов. При исследовании загрязнений почв тяжелыми металлами, более важное значение имеет определение подвижных соединений, нежели их валовое содержание, так как подвижные соединения являются доступными для растений.

Были проведены анализы:

- определение гигроскопической влаги;
- гранулометрический состав;
- определение P^H водной вытяжки;
- определение общего органического углерода.

Определение гигроскопической влаги сводится к взятию навески анализируемого материала, высушиванию его до удаления гигроскопической воды и взвешиванию абсолютно сухого материала. Гигроскопическая влага удаляется из почвы при нагревании ее до температуры 100-105°C.

Массовая доля гигроскопической влаги неодинакова в разных почвах и зависит от гранулометрического, химического, минералогического составов почв и состояния окружающего воздуха. Чтобы исключить влияние

гигроскопической влаги на результаты анализа почв, их выражают на высушенную при 100-105°C почву. Зная содержание гигроскопической влаги, можно:

а) по массе воздушно-сухой почвы рассчитать соответствующую ей массу высушенной почвы;

б) по массовой доле (%) компонента в воздушно-сухой почве рассчитать его массовую долю (%) в высушенной почве.

Для определения гигроскопической влаги в почве брали одинаковые небольшие бюксы диаметром, высушивали их открытыми в сушильном шкафу при 100-105С до постоянного веса (30-40мин). Охлажденные в эксикаторе бюксы взвешивали на аналитических весах.

Для осуществления этих расчетов используют соответствующие коэффициенты K_w и K_{w1} . При их расчете за 100 % принимают массу не воздушно-сухой почвы, а высушенной при 105°C, т.е. сухой почвы (абсолютно-сухой почвы). Тогда, чтобы найти массу сухой почвы, величину навески воздушно-сухой почвы умножают на коэффициент K_w . Чтобы рассчитать коэффициент K_w , позволяющий по массе воздушно-сухой почвы найти соответствующую ей массу сухой почвы, составим пропорцию обозначим массовую долю гигроскопической влаги через $W(\%)$, массу воздушно-сухой почвы через $m_{вс}$, а массу сухой почвы через m_c . Приняв за 100 % массу сухой почвы, получим: $m_c - 100 \%$; $m_{вс} - (100 + W) \%$.

Тогда, $m_c = (m_{вс} - 100) / (100 + W)$, а коэффициент K_w для расчета массы сухой почвы по известной массе воздушно-сухой почвы будет иметь вид:

$$K_w = 100 / (100 + W).$$

Из лабораторной пробы отбирается в бюкс 5 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями 0,25 мм, взвешивают на технических, а затем на аналитических весах и помещают в термостат, нагретый до 100-1050С. Крышка бюкса должна быть снята и поставлена вертикально на стакан.

Под гранулометрическим составом почв и почвообразующих пород понимают относительное содержание в почве элементарных почвенных частиц

различного диаметра, независимо от их минералогического и химического состава. Гранулометрический состав выражается, прежде всего, в виде массовых процентов фракций гранулометрических частиц различного размера

Метод основан на механическом и физико-химическом диспергировании почв с целью разрушения микроагрегатов и получения ЭПЧ. Для этого используют 4%-ный раствор пиррофосфата натрия, а также механическое растирание. Навеску почвы (для песчаных почв – 20 г, для суглинистых – 10 г)

В нашем случае была взята навеска 10 г

взвешивают на аналитических весах (желательно с точностью до 0,0001г, но не ниже 0.001 г) и помещают в фарфоровую ступку. Наливают в колбу строго 10 мл 4%-ного пиррофосфата натрия. Из него по каплям выливают раствора пиррофосфата натрия в фарфоровую ступку с почвой, растирая почву до образования пасты. Готовят чистый литровый цилиндр, в который сверху устанавливают большую (диам. около 10 см) стеклянную воронку, в воронку кладут сито с ячейкой 0.25 мм. Через 10 мин хорошо перемешивают суспензию стеклянной палочкой. Суспензию переносят в стеклянный литровый цилиндр, фильтруя через сито с ячейкой 0,25 мм. Обмывают ступку дистиллированной водой над ситом, слегка растирая пальцем возможно оставшиеся на сите комочки почвы, промывают сито дистиллированной водой.

Оставшиеся на сите гранулометрические частицы $>0,25$ мм с помощью промывалки с дистиллированной водой переносят обратно в чашу и помещаем в термостат. Массы полученной фракции $>0,25$ мм рассчитывают ее процентное содержание. Доводим суспензию дистиллированной водой до 1 литра. Взятие проб суспензии производят следующим образом. Суспензию в цилиндре взбалтывают с помощью мешалки одинаковым быстро повторяющимися движениями в течение 15-30 сек. Вынимают мешалку и сразу засекают время.

Определение величины рН водной вытяжки. Навеску 12гр. растворили в 30мл дистиллированной воды. В приготовленный раствор помещаю электрод для определения в течении 2 минут. Кислотность почв делят на «актуальную» и «потенциальную».

Определение общего органического углерода мокрым сжиганием по методу Тюрина: Метод основан на окислении углерода до CO_2 . При этом определение содержания углерода можно проводить двумя способами: титриметрически – по количеству непрореагировавшей хромовой смеси (классический метод Тюрина) и фотометрически – по количеству образовавшегося иона Cr^{3+} (метод Тюрина в модификации ЦИНАО по ГОСТ 26213-91 и метод Тюрина в модификации Никитина). В нашем анализе мы использовали классический метод.

Из подготовленной к анализу почвы (просеянной через сито с диаметром отверстий $\leq 0,25$ мм) на аналитических весах берут навеску почвы в зависимости от предполагаемого содержания углерода и переносят в коническую колбу на 100 мл. Приливают 20 мл 0,4 н раствора бихромата калия, осторожно перемешивают содержимое колбы, закрывают маленькой воронкой и ставят в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 150 градусов. Колбы нагревают в сушильном шкафу 20 мин при температуре 150°, отсчитывая время нагревания не с момента постановки колб в шкаф, а с момента достижения температуры 150°. Колбы ставят в удалении от стенок шкафа на 3-4 см для обеспечения более равномерного нагрева. После нагревания колбы охлаждают, ополаскивают стенки и воронки небольшим количеством дистиллированной воды, добавляют 5-6 капель фенилантраниловой кислоты и титруют 0,2 н раствором соли Мора. Содержание углерода находятся так же, как и по методу И.В.Тюрина. В процессе кипения раствор хромовой смеси изменяет свою окраску от красновато-коричневой до буровато-коричневой, а иногда и зеленой. Зеленый цвет хромовой смеси после окончания кипячения свидетельствует о том, что дихромата калия не хватило для полного окисления гумуса почвы. В этом случае анализ нужно повторить с меньшей навеской почвы.

Мокрое сжигание органических соединений почвы хромовой смесью проводят в колбах на электрической плитке. О количестве углерода, содержавшегося в органических соединениях, судят по количеству оставшегося

неизрасходованным бихромата калия, которое определяют титрованием солью Мора.

$$C\% = \frac{(V_1 - V_2) * 0,2 * 0,003}{m} * 100 * 1,724 \quad (1)$$

Где V_1 количество раствора соли Мора, израсходованное на титрование хромовой смеси в холостом опыте, V_2 количество раствора соли Мора, пошедшее на титрование хромовой смеси анализируемого образца, m масса навески.

Для изучения химического состава исследуемых растений, образцы растений были тщательно измельчены и растворены в перексиде водорода 38% с добавлением 4-х капель азотной кислоты. Затем полученный раствор также был отфильтрован, а фильтрат отправлен на анализ.

3. Результаты исследований и их обсуждение

Выращивание было решено проводить в течение месяца. По прошествии этого срока для оценки всхожести были посчитаны количества взошедших семян. Также для оценки воздействия меди и цинка на рост, были проведены замеры надземных частей растений от поверхности почвы. Для удобства была подсчитана средняя высота надземных органов.

Затем на приборе «фотон 10» были измерены параметры замедленной флуоресценции для оценки устойчивости к воздействию высоких концентраций меди и цинка.

После все надземные части растений были срезаны и высушены для определения содержания металлов, с почвами проведена пробоподготовка для изучения физико-химических свойств и содержания подвижных форм меди и цинка.

Таблица 3 – Количество взошедших семян шт.

Почвы Виды	Серая глееватая			Темно - серая			Агротемно - серая		
	контроль	Cu	Zn	контроль	Cu	Zn	контроль	Cu	Zn
<i>Sinapis alba</i>	18	17	9	14	16	12	6	5	-
<i>Festuca arundinacea</i>	30	30	22	30	28	19	6	4	-
<i>Trifolium repens</i>	30	30	4	30	30	7	8	5	-
<i>Lobularia maritima</i>	26	10	4	30	26	6	-	-	-

Спустя 30 дней были подсчитаны количества взошедших семян (таблица 3) из опыта с медью заметная разница наблюдалась у лабулярии приморской где возшло в 2,5 раза меньше семян по сравнению с контролями на серых глееватых почвах у других видов различия не существенны. В опыте с цинком разница была более наглядна, так у клевера ползучего и лабулярии приморской в 4 – 7 раз возшло меньше семян по сравнению с контролями. Более устойчивы

оказались горчица белая и овсяница тростниковая, где количество взошедших семян разнилось в 1,5 – 2 раза в сторону уменьшения (а на темно – серых почвах у горчицы белой разница и вовсе не существенна) по сравнению с контролями.

На агротемно-серых почвах в контрольных контейнерах количество взошедших семян меньше в 5 раз по сравнению с другими. Вероятно, это связано с низким содержанием питательных веществ в почве, также агротемно-серые почвы имеют самое маленькое содержание общего органического углерода 2,65% по Д.С. Орлову, Л.А. Гришиной классифицируются как низкое и имеют слабокислую реакцию среды. Азот, фосфор и калий иначе называют макроэлементами, так как их доля в питании растений наиболее значительна и, как правило, составляет около 90%.

Азот, находящийся в почве, входит в состав органических соединений гумуса и минеральных солей: нитратов, нитритов и солей аммония. Уровень азотного питания определяет интенсивность синтеза белка, а значит, непосредственно влияет на ростовые процессы. При нормальном азотном питании листья растений крупные, имеют насыщенную зеленую окраску, растения хорошо кустятся. Содержание доступного азота влияет на уровень снабжения растений углеводами, обеспеченность фосфором, серой, калием, кальцием и другими микроэлементами.

Фосфор содержится в растениях в виде нуклеиновых кислот (молекул ДНК и РНК), которые непосредственно участвуют в передаче наследственной информации, синтезе белковых соединений. Также фосфор участвует в энергетическом обмене (фосфаты), выполняет структурную функцию (фосфолипиды), входит в состав различных ферментов и витаминов.

В молодом возрасте растения особенно чувствительны к недостатку этого элемента. Также фосфор улучшает развитие корневой системы, способствует нормальному развитию репродуктивных органов.

Калий в растениях концентрируется в более молодых тканях, не только в виде органических соединений, но и в чистом виде в клеточном соке. Калий

принимает участие в синтезе углеводов, в дыхании, водном обмене растений (повышает засухоустойчивость и морозостойкость).

Содержание гумуса и составляющие продукты гумификации непосредственно влияют на кислотно-щелочные свойства почв. Как известно кислотно-щелочные условия имеют кардинальное значение для направленности почвенных процессов и уровня почвенного плодородия. В исследованиях Л.С. Шугалей сказано, что снижение содержания гумуса может быть связано с эрозионным выносом и повышенной минерализацией органического вещества в верхнем горизонте. Существенное влияние на развитие растений и жизнедеятельность микроорганизмов оказывает реакция почвенного раствора. Величина и стабильность актуальной кислотности определяется, прежде всего, буферными свойствами почвы. Средняя величина ЕКО агротёмно-серых достигает 32,8 мг-экв на 100 г почвы. В составе обменных катионов преобладают кальций и магний. Кальций по праву считается катионом – хранителем плодородия в связи с его многогранной значимостью. В анализах образцов отобранных на площади агротёмно-серых типичных почв, количество обменных катионов в верхней части гумусового профиля определилось показаниями: кальций – 16,1 мг-экв/100 г почвы, магний – 6,9 мг-экв/100 г почвы. Это ниже указанного оптимума и всего лишь 70 % от ёмкости катионного обмена. выявлено, что содержание азота и калия на всей территории занятой пашней характеризуется как низкое. Содержание P_2O_5 мг/кг почвы составило 158 что по методу Кирсанова классифицируется как высокое, содержание K_2O мг/кг почвы по методу Кирсанова классифицируется как среднее, содержание $N-NO_3$ по методу Кравкова классифицируется как очень низкий. (Егунова Н.А).

Таблица 4 – Средняя высота надземной части растений, см.

Почвы Виды	Серая глееватая			Темно - серая			Агротемно - серая		
	контроль	Cu	Zn	контроль	Cu	Zn	контроль	Cu	Zn
<i>Sinapis alba</i>	13,7±1,3	10,7±0,9	7,2±0,4	9,6±1,1	12,2±0,6	6,4±0,2	6,3±0,3	4,1±0,2	-
<i>Festuca arundinacea</i>	29,6±1,9	23,3±1,6	12,3±0,5	24,7±1,4	21,1±1,2	10,9±0,3	8,4±0,4	5,7±0,1	-
<i>Trifolium repens</i>	8,7±0,7	6,8±0,4	3,1±0,1	7,2±0,7	6,3±0,4	3,1±0,1	3,7±0,1	3,2±0,1	-
<i>Lobularia maritima</i>	6,2±0,4	2,3±0,2	2,2±0,1	4,8±0,3	4,2±0,3	1,9±0,1	-	-	-

Полученные результаты также свидетельствуют о негативном воздействии высоких концентраций металлов в почвах. В опыте с медью на серых глееватых почвах средняя высота снизилась на 22% и на 63% у лабулярии приморской, на темно – серых почвах средняя высота снизилась на 14% у горчицы белой высота увеличилась на 27%, для агротемно – серых средняя высота снизилась на 14 – 35%. В опыте с цинком на серых глееватых почвах средняя высота снизилась на 41 – 65% и на темно – серых почвах снижение составило 44 – 61% (таблица 4). Данные результаты указывают на более сильное негативное воздействие цинка по сравнению с медью. По критерию Стьюдента (при $p=0.05$) различия статистически достоверны.

Таблица 5 – Физико-химические характеристики почв.

Почвы, глубина	C%	pH Водной вытяжки	Гранулометрический состав
Серая глееватая, 10см	3,56	6,25	супесь
Темно серая, 10см	5,6	5,48	супесь
Агротемносерая, 10см	2.65	5,72	супесь

Как следует из результатов проведенных анализов (таблица 5), в наших образцах почв преобладают крупнодисперсные фракции, а это значит что они легкого гранулометрического состава. Соответственно почвы легкого гранулометрического состава обладают низкой поглотительной способностью, низкое содержание гумуса, низкой дисперсностью и способностью к коагуляции. По этим результатам можно сделать вывод, что исследуемые нами верхний горизонт почв не может хорошо сорбировать тяжелые металлы и тем самым переводить их в неподвижное состояние.

В нашем опыте почвы агротемно-серые (5,72) и темно - серые(5,48) по степени кислотности классифицируются как слабокислые, а серая глееватая (6,25) классифицируется как близкая к нейтральной. В нашем анализе мы определяли актуальную кислотность. У темно-серых почв такой результат вызван преобладанием хвойного опада, у серых глееватых такой результат вызван хорошо развитым травянистым ярусом.

Ниши образцы имеют следующее содержание углерода (агротемно-серая – 2,65%, серая глееватая – 3,56%, темно-серая – 5,6%) что указывает на низкое и среднее содержание общего органического углерода. Органическое вещество способно образовывать с тяжелыми металлами различные по растворимости комплексы, что также влияет на подвижность тяжелых металлов в почве.

Фотосинтез зеленых растений очень чувствителен к различным изменениям факторов внешней среды.

Изменения параметров замедленной флуоресценции при действии факторов внешней среды можно использовать для определения устойчивости растений. Максимальная амплитуда неблагоприятного фактора, при которой еще нет существенных изменений параметров замедленной флуоресценции, будет характеризовать устойчивость фотосинтетического аппарата растений к этому фактору. Во многих случаях устойчивость фотосинтетического аппарата, регистрируемая методом замедленной флуоресценции, взаимосвязана с общей устойчивостью растительного организма к тому или иному фактору.

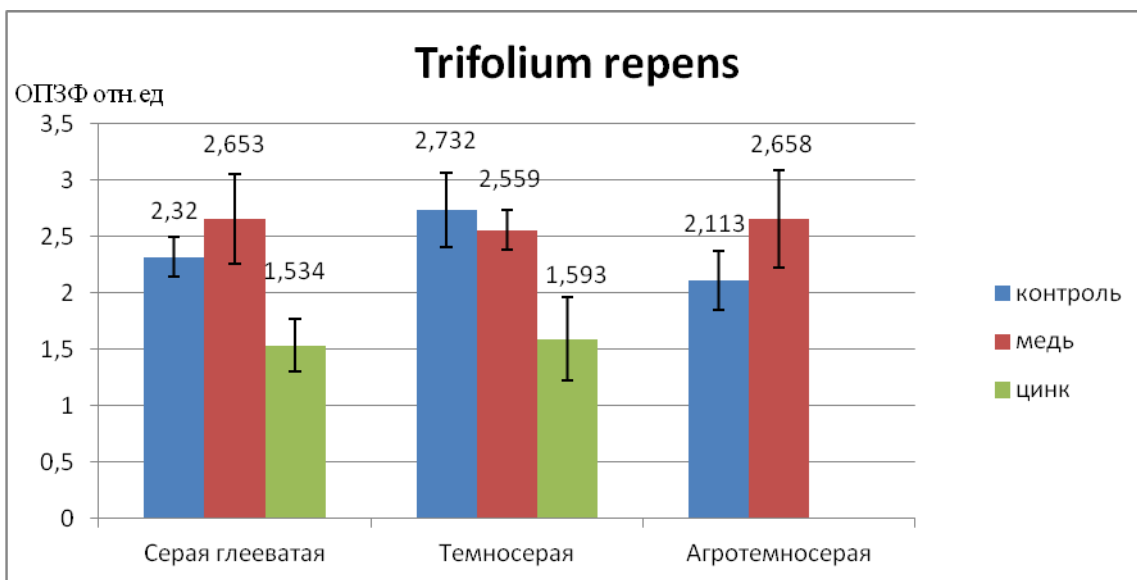


Рисунок 1 – Относительный показатель замедленной флуоресценции хлорофилла листьев *Trifolium repense*.

Как видно на рисунке 1 ярко выражено негативное воздействие цинка на показатели замедленной флуоресценции для клевера. По критерию Стьюдента (при $p=0.05$) делаем вывод о статистической значимости различий по сравнению с контролем в опыте с цинком и в опыте с медью на агротемносерых почвах

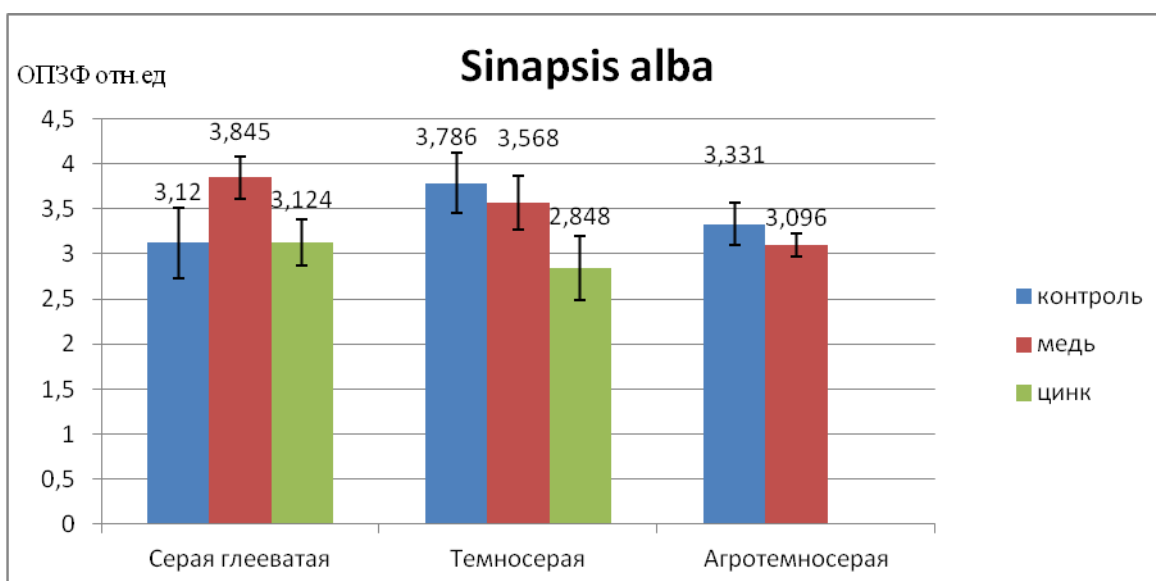


Рисунок 2 – Относительный показатель замедленной флуоресценции хлорофилла листьев *Sinapsis alba*

Для горчицы ситуация похожа за исключением того что угнетение фотосинтетического аппарата и присутствует, а на одном серых глееватых почвах в опыте с медью присутствует стимуляция (рисунок 2). По критерию Стьюдента (при $p=0.05$) статистически значимые различия по сравнению с контролем наблюдаются только в опыте с цинком на темно-серых почвах и в опыте с медью на серых глееватых почвах.

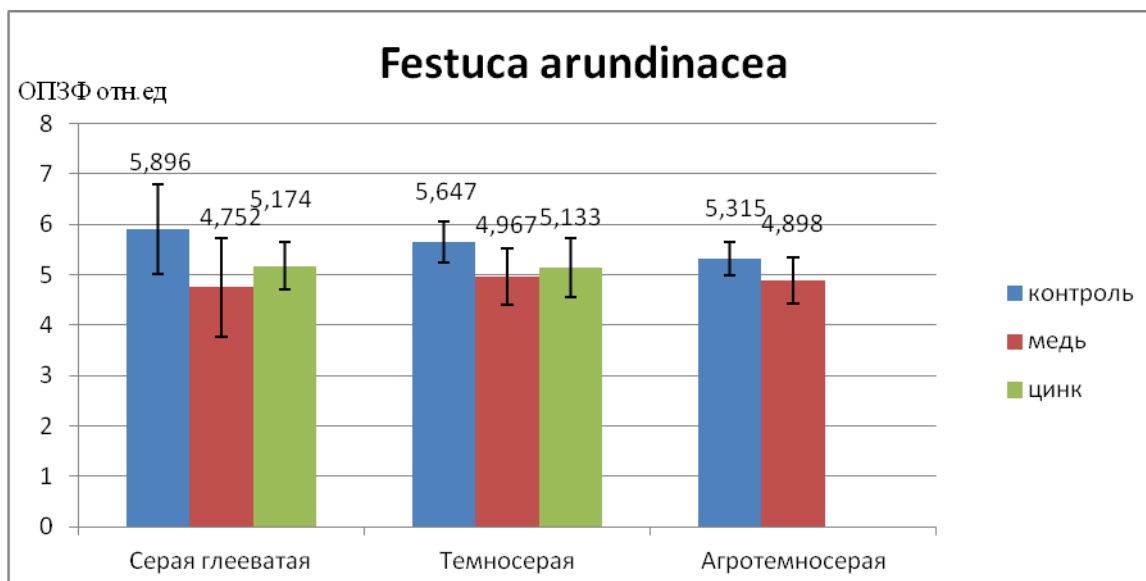


Рисунок 3 – Относительный показатель замедленной флуоресценции хлорофилла листьев *Festuca arundinacea*

На всех типах почв видно угнетение фотосинтетического аппарата под воздействием тяжелых металлов (рисунок 3). По критерию Стьюдента (при $p=0.05$) различия статистически недостоверны по сравнению с контролем.

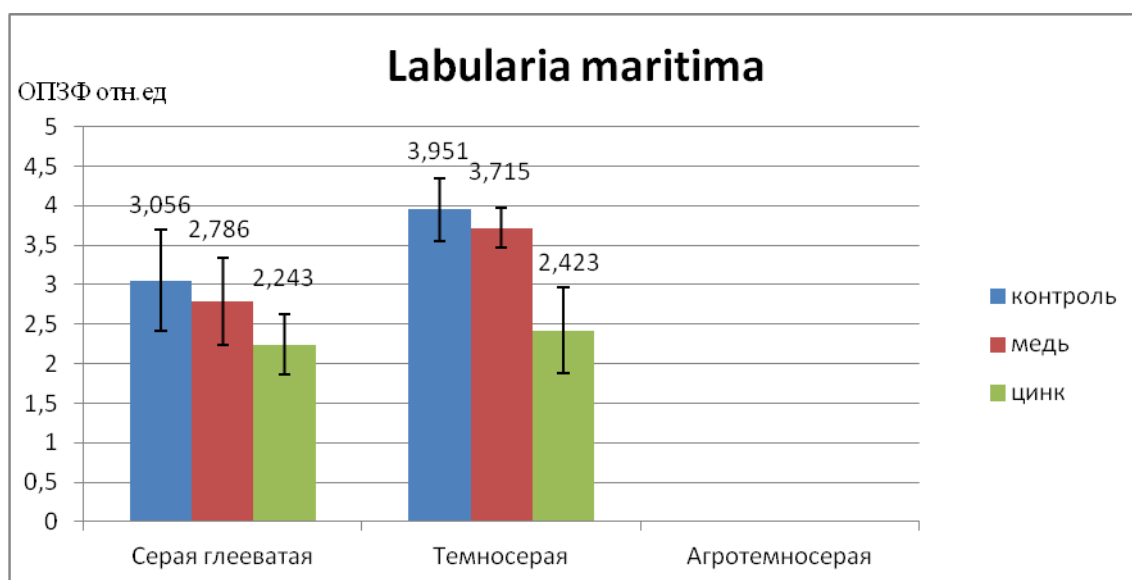


Рисунок 4 – Относительный показатель замедленной флуоресценции хлорофилла листьев *Labularia maritima*

У лабулярии приморской по критерию Стьюдента (при $p=0.05$) статистически значимые различия по сравнению с контролем имеются только в опыте с цинком на темно-серых почвах (рисунок 4).

Таким образом, благодаря использованию метода замедленной флуоресценции мы можем с высокой оперативностью и чувствительностью получать многообразную информацию о фотосинтетическом аппарате, по которой можно судить о влиянии стрессовых факторов, в частности высокой концентрации тяжелых металлов, на исследуемые растения.

Но следует отметить, что показания замедленной флуоресценции не единственный индикатор, указывающий на устойчивость растений к тяжелым металлам и их пригодность для использования их в целях фиторемедиации. Также важно оценивать способность этих растений произрастать в условиях загрязнения, количество сухой массы на единице площади, коэффициент поглощения.

Важное значение для фиторемедиации имеет вегетационный период, скорость роста, требования к условиям произрастания и распространенность тех или иных видов. И чтобы оценить эти свойства растений в нашей работе мы замерили сухую массу наземных частей растений, а для получения точных

данных о содержании меди и цинка образцы почвы и растений были отправлены в лабораторию рентгеновских и спектральных методов анализа Института химии и химической технологии СО РАН, где был проведен полный элементный анализ на масс-спектрометре AGILENT 7500 (США).

Подсчет сухой массы надземных органов растений (таблица 6) дал следующие результаты: в опыте с медью на серых глееватых почвах у горчицы белой сухая масса меньше по сравнению с контролем на 3%, у овсяницы тростниковой меньше на 25%, у клевера ползучего результаты оказались выше контрольных на 21% и у лабулярии приморской масса меньше на 96%.

Таблица 6 – Сухая масса растений, г

Почвы Виды	Серая глееватая			Темносерая			Агротемносерая		
	конт роль	Cu	Zn	конт роль	Cu	Zn	контр оль	Cu	Zn
<i>Sinapis alba</i>	1,12	1,0870	0,1860	1,27	0,9500	0,0320	0,029	0,0140	-
<i>Festuca arundina cea</i>	0,997	0,7500	0,2524	0,682	0,5110	0,0877	0,031	0,0110	-
<i>Trifolium repens</i>	0,849	1,0300	0,0075	0,67	0,6700	0,0436	0,029	0,0190	-
<i>Lobularia maritima</i>	0,664	0,0410	0,0130	0,278	0,2080	0,0348	-	-	-

На темно-серых почвах у горчицы белой сухая масса меньше по сравнению с контролем на 26%, у овсяницы тростниковой меньше на 26%, у клевера ползучего результаты оказались приблизительно равны и у лабулярии приморской масса меньше на 26%.

На агротемно-серых почвах у горчицы белой сухая масса меньше по сравнению с контролем на 52%, у овсяницы тростниковой меньше на 65%, у клевера ползучего результаты ниже на 35%.

В опыте с цинком на серых глееватых почвах у горчицы белой сухая масса меньше по сравнению с контролем на 84%, у овсяницы тростниковой меньше на 75%, у клевера ползучего результаты оказались выше контрольных на 99% и у лабулярии приморской масса меньше на 98%.

На темно – серых почвах у горчицы белой сухая масса меньше по сравнению с контролем на 98%, у овсяницы тростниковой меньше на 88%, у клевера ползучего результаты меньше на 94% и у лабулярии приморской масса меньше на 88%.

Взвешивание проводилось на аналитических весах, предварительно срезанных и высушенных растений. Как видно по результатам взвешивания значительно меньше по массе оказались растения выращенные на почвах с цинком, а на агротемно-серых почвах выросших растений вообще не было.

На участках с медью мы видим не значительную разницу по массе по сравнению с контрольными значениями что приводит к выводу что данные виды растений, за исключением *Lobularia maritima*, устойчивы к произрастанию на почвах зараженных медью. Также мы наблюдаем что на агротемно-серых почвах даже на контрольных участках очень низкий показатель как по сухой массе растений, так и по количеству взошедших семян, это может быть связано с физико-химическими свойствами почв, что делает их не благоприятными для выращивания на них данных видов растений, в сумме с повышенной концентрацией тяжелых металлов, даже не столь токсичных как медь и цинк, это делает их практически непригодными, и проводить фиторемедиацию данными видами растений становится невозможно.

Для оценки степени очистки почв каждым видом растений в образцах почв были определены подвижные соединения меди и цинка.

Таблица 7 – содержание металлов в почвах после выращивания *Sinapis alba* (мг/кг)

почвы	серая глееватая	темносерая	агротемносерая
контроль медь	0,0108	0,0099	0,0066
опыт медь	0,141	0,048	0,0207
контроль цинк	0,033	0,042	0,099
опыт цинк	13,8	4,8	10,8

Содержание подвижных форм меди после выращивания горчицы белой на серых глееватых почвах превышает контрольные значения в 13 раз, на темно-серых почвах в 4 раза и агротемно-серых в 3 раза. Превышение содержания цинка на серых глееватых почвах в 418 раз, темно – серых почвах в 114 раз и агротемно-серых в 109 раз (таблица 7).

Таблица 8 – содержание металлов в почвах, на которых выращивали *Festuca arundinacea* (мг/кг)

почвы	серая глееватая	темносерая	агротемносерая
контроль медь	0,0123	0,0147	0,0099
опыт медь	0,132	0,036	0,0237
контроль цинк	0,12	0,285	0,087
опыт цинк	5,1	3,3	15

Содержание подвижных форм меди после выращивания овсяницы тростниковой на серых глееватых почвах превышает контрольные значения в 10 раз, на темно – серых почвах в 2 раза и агротемно-серых почвах в 2 раза. Превышение содержания цинка на серых глееватых почвах в 42 раза, темно-серых почвах в 11 раз и агротемно-серых почвах в 172 раза (таблица 8).

Таблица 9 – содержание металлов в почвах, на которых выращивали *Trifolium repens* мг/кг

почвы	серая глееватая	темносерая	агротемносерая
контроль медь	0.0075	0,0084	0,0036
опыт медь	0,153	0,027	0,0267
контроль цинк	0,048	0,06	0,069
опыт цинк	29,7	30	5,7

Содержание подвижных форм меди после выращивания клевера ползучего на серых глееватых почвах превышает контрольные значения в 20 раз, на темно-серых почвах в 3 раза и агротемно-серых почвах в 7 раза. Превышение содержания цинка на серых глееватых почвах в 619 раза, темно – серых почвах в 500 раз и агротемно-серых почвах в 82 раза (таблица 9).

Таблица 10 – содержание металлов в почвах , на которых выращивали *Lobularia maritima* мг/кг

почвы	серая глееватая	темносерая	агротемносерая
контроль медь	0,0069	0,0204	0,0039
опыт медь	0,147	0,072	0,03
контроль цинк	0,03	0,051	0,069
опыт цинк	23,4	6,6	1,86

Содержание подвижных форм меди после выращивания лабулярии приморской на серых глееватых почвах превышает контрольные значения в 21 раз, на темно-серых почвах в 3 раза и агротемно-серых почвах в 7 раза. Превышение содержания цинка на серых глееватых почвах в 780 раза, темно – серых почвах в 129 раз и агротемно-серых почвах в 26 раза (таблица 10).

Данные цифры показывают нам, какое количество подвижных соединений меди и цинка осталось в почвах после выращивания на них исследуемых видов растений. Интерес вызывают результаты на агротемно-

серых почвах, по предыдущим анализам мы видели, что на этих почвах произрастание растений проходило плохо, но подвижных форм меди и цинка в большинстве случаев ниже чем на других почвах. Это может быть вызвано высокой способностью переводить металлы в неподвижную форму по сравнению с другими типами. И наоборот серые глееватые почвы имеют более высокие концентрации меди и цинка по сравнению с другими типами почвами не смотря на то что, рост растений на этом типе почв проходил значительно лучше нежели на остальных. По проведенным анализам физико-химических свойств почв (Таблица 4) при сравнении серых глееватых почв и агротемно-серых мы видим что содержание углерода выше и нейтральная реакция среды более указывают на высокую поглотительную способность серых глееватых почв нежели агротемно-серых, но подвижных соединений меди и цинка в серых глееватых почвах больше. И в целом сухая масса растений на серых глееватых почвах выше по сравнению с остальными. Исходя из этого, можно сделать вывод, что эти показания относительны и больше говорят о поглотительной способности почв.

Для оценки поглощения растениями меди и цинка мы определили их содержание в сухой массе.

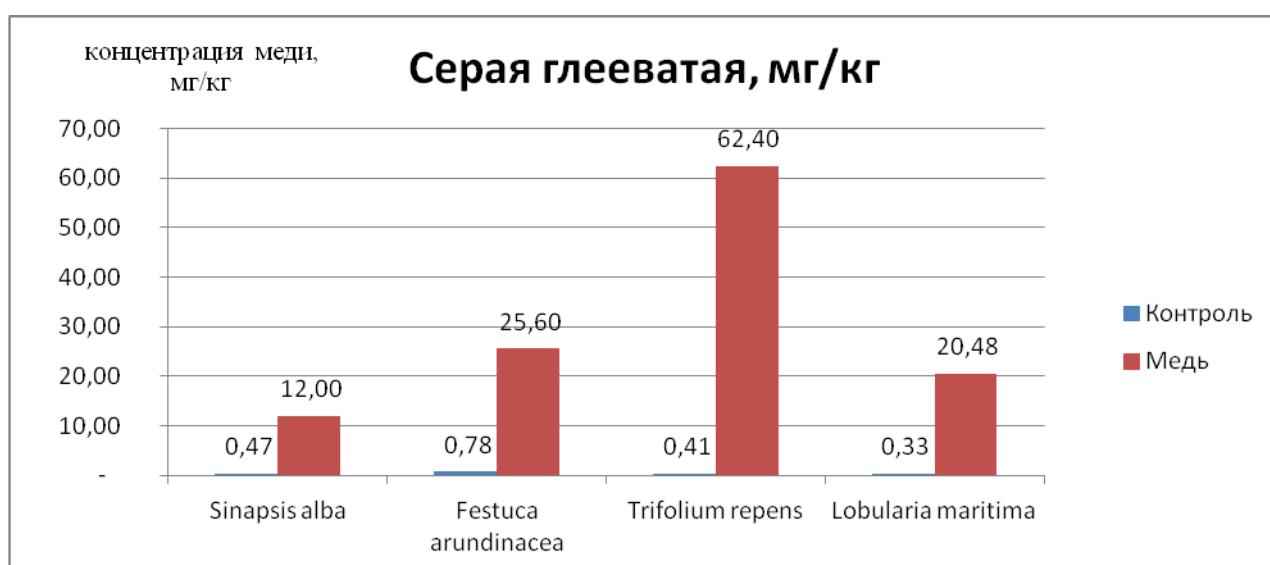


Рисунок 5 – Концентрация меди в растениях, выросших на серых глееватых почвах, мг/кг.

Как видно на рисунке 5 концентрация меди в надземных органах *Trifolium repens* превышает контрольные значения в 152 раза, для *Festuca arundinacea*.

Превышение составило в 32 раз, для *Sinapis alba* превышение в 25 раз и *Lobularia maritima* превышение концентрации в 62 раз.

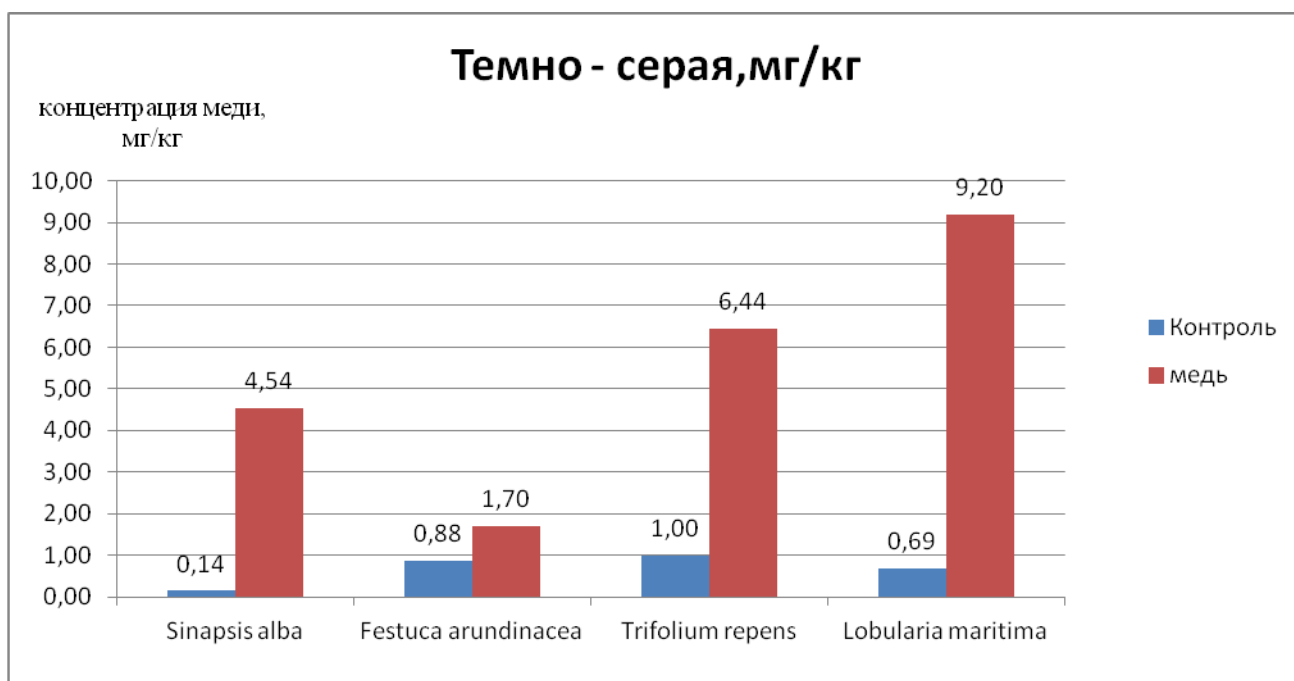


Рисунок 6 – Концентрация меди в растения выросших на темно – серых почвах, мг/кг.

Концентрации в надземных органах растений выросших на загрязненных участках значительно ниже по сравнению с аналогичными на серых глееватых почвах (рисунок 6). Превышение по сравнению с контролями у горчицы белой в 32 раза, у овсяницы тростниковой в 2 раза, у клевера ползучего в 6 раз и лабулярии приморской в 13 раз. Полученные данные подтверждают ранее проведенный анализ почв который показал более высокое содержание подвижных форм меди и цинка в серых глееватых почвах по сравнению с темно-серыми и агротемно-серыми.

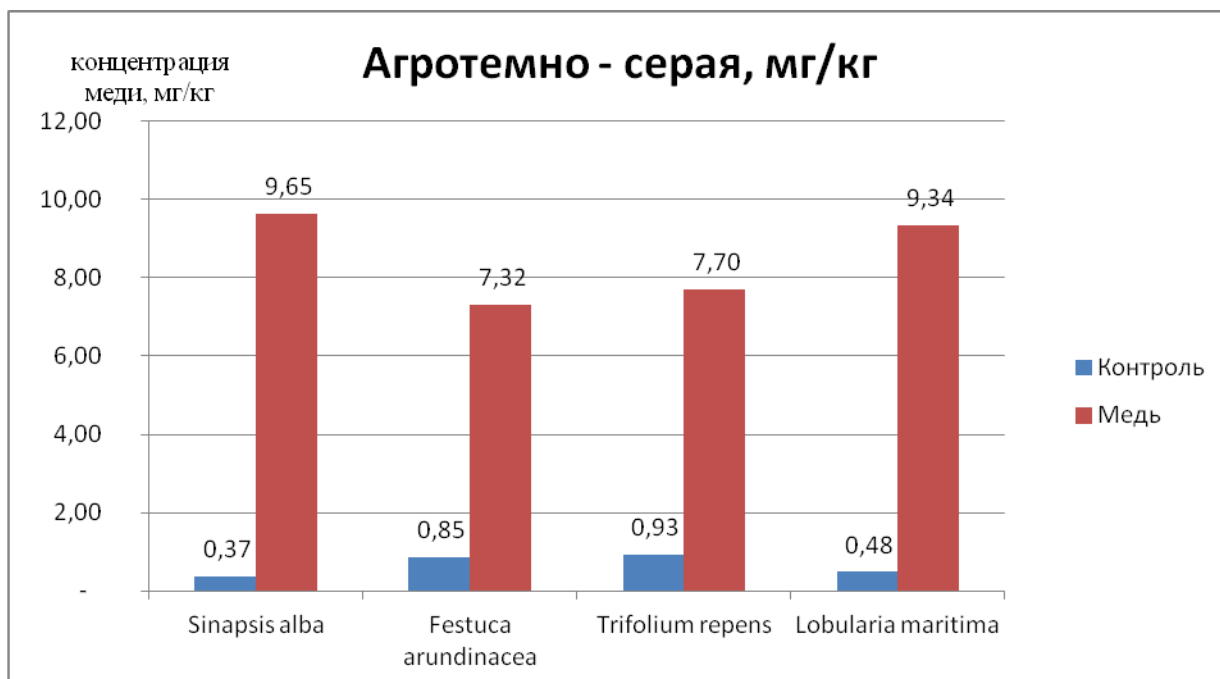


Рисунок 7 – Концентрация меди в растениях, выросших на агротемно-серых почвах, мг/кг.

Для данного агротемно-серых почв также наблюдается повышенная концентрация меди в надземных органах растений выросших на загрязненных участка. Здесь превышения находятся в диапазоне от 5 до 8 раз по сравнению с контрольными значениями (рисунок 7).

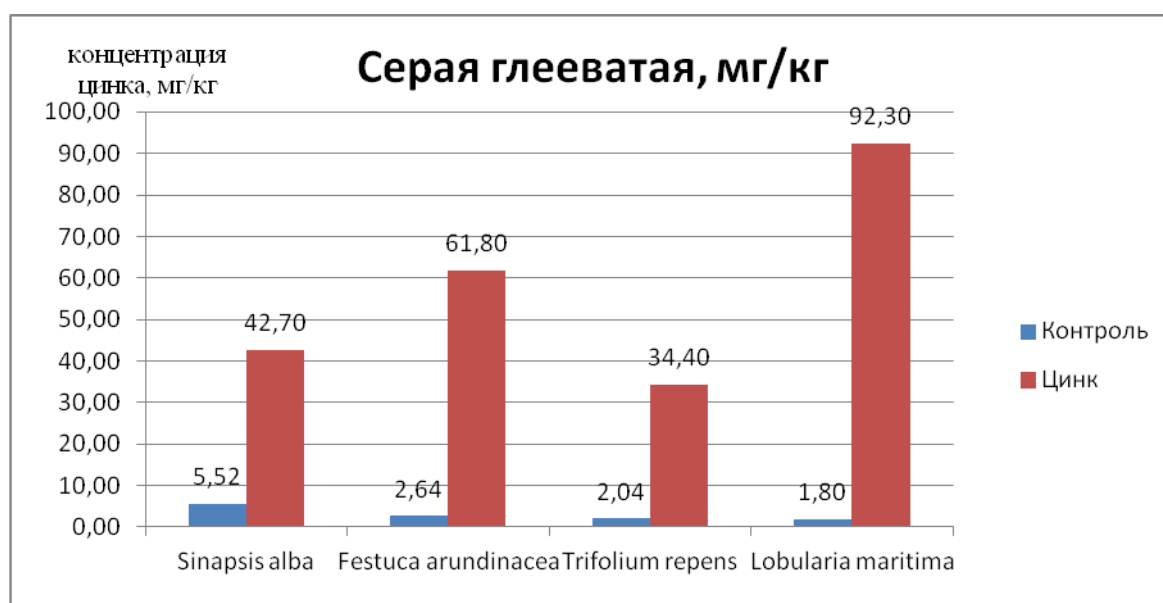


Рисунок 8 – Концентрация цинка в растениях, выросших на серых глееватых почвах, мг/кг.

Превышение по сравнению с контролями у горчицы белой в 8 раз, у овсяницы тростниковой в 23 раза, у клевера ползучего в 17 раз и лабулярии приморской в 51 раз (рисунок 8).

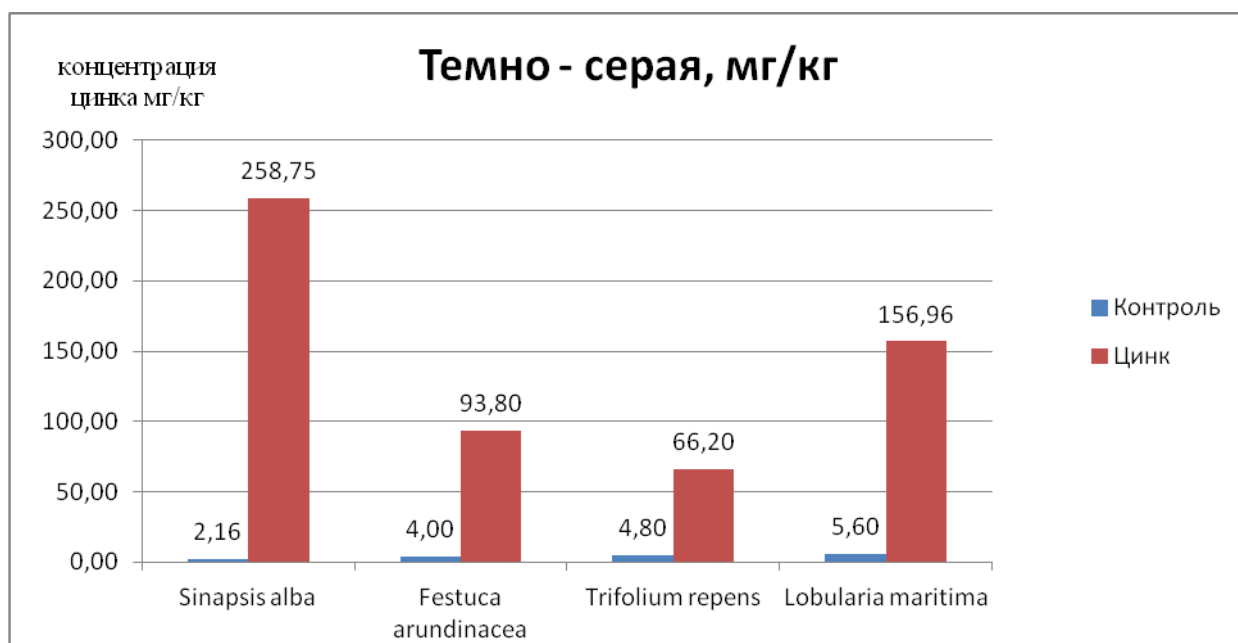


Рисунок 9 – Концентрация цинка в растениях выросших на темно – серых почвах, мг/кг.

Превышение по сравнению с контролями у горчицы белой в 120 раз, у овсяницы тростниковой в 23 раза, у клевера ползучего в 13 раз и лабулярии приморской в 28 раз (рисунок 9).

Большой интерес вызывает результат который показали анализы *Sinapis alba*, также если сравнить концентрации меди и цинка в опытных образцах то сразу заметна значительно превышающая концентрация цинка над медью в растениях выросших на темно серых почвах, мы считаем это связано с более высоким ПДК для цинка 110мг/кг по сравнению с медью 23мг/кг. Также концентрация цинка в контрольных участках выше, чем концентрация меди.

В целом проведенные эксперименты показали, что все растения в той или иной степени аккумулируют тяжелые металлы из почв, и что метод

фиторемедиации действительно может применяться для очистки почв от тяжелых металлов. Во время нашего эксперимента с медью растения не проявляли признаков токсичного поражения при концентрациях превышающих ПДК в 10 раз, из чего можно сделать вывод что данные концентрации металлов незначительно влияют на жизненные и физиологические процессы в растениях.

С увеличением концентрации меди в почве до 230мг/кг наблюдается увеличение концентрации меди в надземных органах растений. Наилучшей способностью к аккумуляции меди в нашем опыте показала *Trifolium repens*. При этом увеличение концентрация цинка в почве до 1,1 г/кг уже оказывало негативное воздействие на рост и физиологические процессы в растениях. На это указывает более низкая высота побегов, более низкая сухая масса растений и количество взошедших семян.

На основе данных по содержанию тяжелых металлов в почве и растениях был подсчитан коэффициент биологического поглощения (КБП)- соотношение содержания элемента в надземной части к его валовому содержанию в почве. Расчет коэффициента биологического поглощения характеризует интенсивность поглощения элементов растений

$$КБП = \frac{\text{Содержание металла в растениях}}{\text{Содержание металла в почве}} \quad (2)$$

Таблица 11 – Коэффициент биологического поглощения в опыте

Виды	Почвы		Темно – серая		Агротемно – серая
	Серая глееватая	Медь	Цинк	Медь	Цинк
<i>Sinapis alba</i>	0,05	0,04	0,01	0,23	0,04
<i>Festuca arundinacea</i>	0,1	0,05	0,007	0,08	0,03
<i>Trifolium repens</i>	0,27	0,08	0,02	0,6	0,03
<i>Lobularia maritima</i>	0,09	0,14	0,04	0,14	0,04

Интенсивность биологического накопления микроэлементов зависит не только от свойств, присущих им как химическим элементам, а является функцией большого числа независимых факторов, среди которых обычно выделяются две экологическая и физиологическая. Среди экологических факторов важнейшее значение имеет концентрация химических элементов в среде питания, доступность элементов для растений, климатические, ландшафтно-геохимические и другие условия их произрастания. Физиологические факторы, во-первых, предполагают, что у некоторых растений могут быть развиты специфические барьеры поглощения, защищающие их от избыточного накопления токсичных микроэлементов. Во-вторых, поглощение микроэлементов растениями зависит от их видовой принадлежности, фазы вегетации и ряда других факторов.

Суммировав все полученные в ходе нашей работы результаты, были выявлены виды, которые показали наилучший результат по таким критериям как: количество взошедших семян, разница в высоте надземных органов по сравнению с контрольными, показания замедленной флуоресценции, разнице сухой массы по сравнению с контролями, содержание металлов в надземных органах и коэффициенту биологического поглощения.

Таким образом, для очистки серых глееватых почв от меди предпочтительно использовать *Trifolium repens* и *Festuca arundinacea*. Для очистки темно-серых почв предпочтительно использовать *Trifolium repens*. Для очистки агротейно-серых почв *Sinapis alba*. По сумме полученных результатов виды можно расположить в следующем порядке:

Trifolium repens – *Festuca arundinacea* – *Sinapis alba* – *Labularia maritime*.

Для очистки серых глееватых и темно-серых почв от цинка предпочтительно использовать *Festuca arundinacea*. По сумме полученных результатов виды расположились так:

Festuca arundinacea – *Sinapis alba* – *Labularia maritime* – *Trifolium repens*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способ фиторемедиации для удаления поллютантов из природных сред за счет аккумуляции загрязнителей растениями является альтернативой существующим методам восстановления благоприятной среды.

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

1. Все виды растений показали хороший результат по накоплению металлов, но наблюдалась наибольшая предрасположенность к накоплению цинка у видов *Sinapis alba* и *Lobularia maritima*. Наибольшая предрасположенность к накоплению меди наблюдалась у вида *Trifolium repens*. *Festuca arundinacea* показала средние значения по меди и цинку, но имела наибольшую среднюю длину надземных органов и способность произрастать на неблагоприятных, с точки зрения концентрации тяжелых металлов, почвах.

2. Содержание меди и цинка в растениях, выращенных на загрязненных почвах превышало фоновое содержание 5 – 150 раз в зависимости от вида растения и типа почв, что свидетельствует о способности исследуемых растений в значительной степени аккумулировать эти металлы в своих надземных органах. Доказана взаимосвязь между высокими концентрациями металлов в почве и их концентрацией в надземных органах растений.

3. Превышение ПДК меди в 10 раз в меньшей степени сказалось на физиологических процессах в растениях, что указывает на способность данных видов растений произрастать на почвах с более высокой концентрацией меди. Но превышение ПДК цинка в 10 раз уже оказало значительное воздействие на физиологические процессы в растениях, наблюдался худший рост и меньшая фитомасса.

4. Также доказано разное воздействие одинаковых концентраций вносимых в почву металлов на разных типах почв. Агротемно-серые почвы имея низкое содержание общего орг.углерода и слабокислую реакцию среды оказались неблагоприятными для выращивания исследуемых видов растений, в то время как на серых глееватых и темно-серых почвах всхожесть значительно выше.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ильин, В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение: В.Б. Ильин. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151с.
2. Алексеев, Ю.В Тяжелые металлы в агроландшафте / Ю.В Алексеев. – Санкт-Петербург: ПИЯФ РАН, 2008. – 216с.
3. Водяницкий, Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами: Ю.Н. Водяницкий, Д.В. Ладонин, А.Т. Савичев. Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2012 г. – 306с.
4. Загрязнение почв Российской Федерации токсичными веществами промышленного происхождения в 2002 году. Ежегодник. Санкт-Петербург: Гидрометеоиздат, 2003. — 80с.
5. Устойчивость растений к тяжелым металлам: А.Ф Титов [и др.]. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. – 172с.
6. Бингам, Ф.Т. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов: Пер. с англ/ Ф.Т Бингам, М. Коста, Э. Эйнхенбергер. – Москва: Мир, 1993. - 368с.
7. Доржонова, В.О. Фитоэкстракция и фитотоксичность тяжелых металлов в загрязненных почвах: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук: 06.01.04 / Доржнова Виктория Олеговна. – Улан-Удэ, 2013. — 22с.
8. Орлов, Д.С.Химия почв /Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, Н.И. Суханова. – Москва: Высш. шк., 2005. — 558 с.
9. Титова, В.И. Экотоксикология тяжелых металлов: Учебное пособие/ В.И. Титов, М.В. Дабахов, Е.В. Дабахова. – Н.Новгород: НГСХА, 2001. - 135 с.
10. Галиулин, Р.В. Фитоэкстракция тяжелых металлов из загрязненных почв / Р.В. Галиулин, Р.А Галиулина // Агрехимия. – 2003. - №3. – С. 77-85.

11. Галиулин, Р.В. Очистка почв от тяжелых металлов с помощью растений / Р.В. Галиулин, Р.А. Галиулина // Вестник Российской академии наук. – 2008. – Т. 78. - № 3. – С. 247-249
12. Башмаков, Д.И. Аккумуляция тяжелых металлов некоторыми высшими растениями в разных условиях местообитания / Д.И. Башмаков, А.С. Лукаткин // Агрехимия. – 2002. - №9. – С. 66-71.
13. Алексеев, Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях: Ю.В. Алексеев. – Ленинград: ВО Агропромиздат, 1987. - 140 с.
14. Алексеева, А.С. Влияние применения нетрадиционных органических удобрений на накопление тяжелых металлов и биологическую эффективность дерново-подзолистых супесчаных почв: Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук: 06.01.04 / Алексеева Анна Станиславовна. – Москва, 2002. – 145с.
15. Степанова, С.В. Фиторемедиация почв, загрязненных тяжелыми металлами / С.В. Степанов, А.В. Нашивочникова // Молодёжь и наука: Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2011.
16. Рихванов, Л.П. Содержание тяжелых металлов в почвах: Учебное пособие / Л.П. Рихванов, Е.Г. Языков, С.И. Сарнаев. – Томск: Издательство ТПУ. – 1993. – 84с.
17. Черных, Н.А. Экотоксикологические аспекты загрязнения почв тяжелыми металлами: Научное издание / Н.А. Черных, Н.З. Милащенко, В.Ф. Ладонин. – Пушкино: ОНТИ ПНЦ РАН, 2001. - 148с.
18. Загрязнение почв и растительности тяжелыми металлами: Обзорная информация / В.А. Большакова [и др.]. – Москва: изд-во ВНИИИиТЭИсельхоз, 1978. - 54с.
19. Водяницкий, Ю.Н. Изучение тяжелых металлов в почвах: Научно-практическое пособие / Ю.Н. Водяницкий. – Москва: издательство ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2005. - 111с.
20. Классификация и диагностика почв России: Л.Л. Шишов [и др.]. – Ойкумена, 2004 г. – 342с.

21. Копцик, Г.Н. Проблемы и перспективы фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (Обзор литературы) / Г.Н. Кузьмин // Почвоведение. – 2014. - №9. – С. 1113 – 1130.
22. Водяницкий, Ю.Н. Формы цинка в загрязненных почвах / Ю.Н. Водяницкий // Почвоведение. – 2010. - №3. – С. 293 – 302.
23. Уфимцева, М.Д. Закономерности накопления химических элементов высшими растениями и их реакция в аномальных биогеохимических провинциях / М.Д. Уфимцева // Геохимия. – 2015. - №5. – С. 450 – 465.
24. Маджугина, Ю.Г. Растения полигонов захоронения бытовых отходов мегаполисов как перспективные виды для фиторемедиации / Ю.Г. Маджугина, Вл.В Кузнецов, Н.И. Шевяков // Физиология растений. – 2008. – Т. 55. - №3. – С. 453 – 463.
25. Петров, Н.Ю. Фиторемедиация техногенно – загрязненных тяжелыми металлами светло – каштановых почв южной пригородной агропромзоны г. Волгограда с помощью горчицы сарепской / Н.Ю. Петров, Т.А. Трофимова // Аграрный вестник Урала. – 2009. - №9. – С. 64 – 65.
26. Ладонин, Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения / Д.В. Ладонин // Почвоведение. - 2002. - №6. - С. 682–692.
27. Экспериментальное изучение буферности чернозема при загрязнении медью и цинком / Т.В Пампура [и др.] // Почвоведение. - 1993. - №2. - С. 104–110.
28. Горбатов, В.С. Устойчивость и трансформация тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd) в почвах / В.С. Горбатов // Почвоведение. - 1988. - №1. - С. 35–43.
29. Копцик, Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор) / Г.Н. Копцик // Почвоведение. - 2014. - №7. - С. 851- 868.
30. Крючков, В.В. Рекультивация нарушенных земель на Севере / В.В. Крючков // Природа. - 1985. - №7. - С. 68–77.
31. Егунова, Н.А. Механизмы агроэкологической устойчивости почв пашни в Таштыпском районе республики Хакасия / Н.А. Егунова //

Сельскохозяйственные науки и агропромышленный комплекс на рубеже веков.
– 2015. – №9. – С. 96 - 102