#### Оглавление

##### Введение

1. Тяжёлые металлы в почве и методы изучения их подвижности
   1. Механизмы поглощения и трансформации ионов тяжёлых металлов почвами
      1. Физико-химические основы механизма поглощения Pb(II) почвой
      2. Содержание кадмия (II) в почвенных растворах
      3. Поглощение соединений кадмия и перенос их растениями
   2. Использование почвенных вытяжек при изучении соединений

тяжёлых металлов

* 1. Проявление фитотоксичности тяжёлых металлов в системе «почва – растение»

1. Методы и объекты исследования
   1. Методика отбора проб почвы
   2. Определение гумуса почвы по методу И.В. Тюрина
   3. Определение рН водной вытяжки почв
   4. Определение суммы поглощённых оснований
   5. Кислотность почв
   6. Методика определения кислоторастворимых форм металлов в почвенных вытяжках методом атомной абсорбции
      1. Определение обменной кислотности
      2. Определение гидролитической кислотности
2. Экспериментальная часть
   1. Изучение факторов, влияющих на поглотительную способность выщелоченных чернозёмов
   2. Изучение подвижности соединений свинца(II) и кадмия (II) в почвах
   3. Изучение фитотоксичности ионов Pb (II) и Cd (II)

Выводы

Литература

**Введение**

В программе мониторинга окружающей среды свинец и кадмий отнесены к приоритетным токсическим элементам. Это обусловлено как тенденциями развития современной промышленности, так и их физиолого-биохимическими особенностями.

Доступность свинца и кадмия растениям в значительной степени зависит от того, насколько они прочно связаны в почве. Поведению этих металлов в почве посвящено большое количество публикаций [3, 6, 8], в которых ключевой вопрос о механизмах связывания свинца (II) и кадмия (II) остаётся дискуссионным.

Известно, что внесение извести и удобрений, особенно органической природы, в значительной степени может изменить поведение элементов в почве [17, 19] и, следовательно, его доступность растениям.

Содержание в почве тяжёлых металлов и сопряжённая с этим транслокация их в растения – сложный процесс, на который влияет множество факторов. Чтобы понять механизм воздействия каждого из них, следует изучать влияние отдельных факторов на фитотоксическое действие тяжёлых металлов в условиях эксперимента.

Целью работы явилось изучение степени подвижности соединений свинца (II) и кадмия (II) в почве и способов снижения их фитотоксичности.

При выполнении работы решались следующие задачи:

1. Изучить поглотительную способность почв по отношению к ионам Cd(II) и Pb(II) под влиянием различных факторов (содержание органического вещества, ионов ТМ в почвенном растворе, рН среды).
2. Установить долю кислоторастворимых (подвижных) форм ионов свинца (II) и кадмия (II) при аккумуляции их в почве.
3. Методом биоиндикации изучить эффективность различных способов снижения фитотоксичности ионов ТМ в системе «почва – растение».

В качестве объекта исследования при изучении химического поведения ионов ТМ в почвах были выбраны выщелоченные чернозёмы Минусинского района, характеризующиеся высокой ёмкостью поглощения.

Предметом исследования явилась подвижность ионов Cd(II) и Pb(II) в выщелоченных чернозёмах в условиях изменяющейся кислотности почвы, уровня содержания гумуса и ионов ТМ.

В работе проверялась гипотеза о том, что определяющим фактором фитотоксичных свойств ионов металлов является подвижность их химических форм в почвенном растворе.

Исследования по определению кислоторастворимых форм металлов и агрохимических характеристик почвы были проведены на базе государственной станции агрохимической службы «Минусинская».

Основные результаты работы докладывались на научных конференциях:

1. «Экология Южной Сибири – 2004 г» (Абакан, 3 место)
2. «Молодежь и химия – 2004 г» (Красноярск, 1 место)
3. «Катановские чтения – 2005 г» (Абакан, 1 место)

Материалы исследования опубликованы в сборниках научных конференций.

1. **Тяжёлые металлы в почве и методы изучения их подвижности**
   1. **Механизмы поглощения и трансформации ионов тяжёлых металлов в почвах**

В системе циклического массообмена металлов особое место занимает почва, в которой сходятся общие миграционные потоки. С одной стороны, в почве мобилизуются металлы, вовлекаемые затем в различные миграционные циклы, с другой – перераспределяются массы металлов, поступающие из почвообразующих пород, с опадом растительности и осаждениями из атмосферы. Регулирование почвой массопотоков металлов обусловлено системой равновесий и взаимопереходов между различными формами нахождения металлов, различающихся прочностью закрепления и способностью включаться в тот или иной вид миграции. Избыточные массы металлов, поступившие в биосферу в силу природных явлений в результате техногенного загрязнения, выводятся из системы миграционных циклов и прочно связываются в твёрдой фазе почвы, откуда они могут постепенно мобилизоваться и пополнять отдельные массопотоки.

Содержание в почве тяжёлых металлов и сопряжённая с этим транслокация их в растения – сложный процесс, на который влияет множество факторов. Чтобы понять механизм воздействия каждого из них, следует изучить влияние отдельных факторов в условиях эксперимента.

О характере связывания свинца и кадмия можно судить по их содержанию в почвах и зависимости профильного распределения от свойств почв. В почвы свинец и кадмий поступают в виде примесей в удобрениях, галогенидов и оксидов этих металлов, которые содержатся в выхлопных газах автомобилей при использовании тетраэтилсвинца в качестве добавки к бензину [3,21,26], в составе отходов, образующихся при добыче и переработке отработанных аккумуляторных батарей [5,6, 7].

Исследованиями ряда авторов [7, 8] установлено, что содержание свинца составляет от 2 до 300 мг/кг. Средние значения для антропогенно незагрязнённых ландшафтов оценивается как 15 – 17 мг/кг в почвах лёгкого состава и 17 – 22 мг/кг в почвах тяжёлого состава.

В поверхностном горизонте содержание свинца чаще всего оказывается наиболее высоким. В промышленных и рудодобывающих районах это относят за счёт антропогенного воздействия. Тем не менее, повышенная концентрация свинца в поверхностном слое не обязательно означает загрязнение слоя за счёт атмосферных выпадений. Почти во всех незагрязненных районах содержание элемента существенно больше в лесной подстилке и гумусовых горизонтах, особенно в корнеобитаемой зоне [9]. Можно предположить, что такое распределение формируется из-за перераспределения свинца, содержащегося в почвообразующейся породе, под влияние выноса его растениями и последующем накоплении в лесной подстилке и гумусовом горизонте, в которых концентрации свинца оказываются максимальными. В целом, валовое содержание свинца и его профильное распределение не информативны для понимания характера связывания этого элемента в почвах, доступности растениям и возможности выноса его из почвы с поверхностным или грунтовым стоком. Решающее значение для ответа на эти вопросы, очевидно, должен иметь химический состав и свойства соединений, в составе которых металл находится.

В почве подавляющая часть свинца находится в виде твёрдых соединений. Рекомендуемые в литературе методики [3], позволяют выделить лишь некоторые условные фракции свинца, которые нельзя отнести к каким-то определенным химическим соединениям.

В целом, они дают всё же основание полагать, что в кислых почвах существует часть свинца, вплоть до 70%, способная действительно обмениваться на другие ионы; в нейтральных почвах преобладают фракции, «связанные с оксидами Fe – Mn» и органическим веществом, а в слабощелочных и щелочных условиях свинец распределён между «карбонатной», «органической» и «остаточной» фракциями. Тем не менее, химический состав и свойства соединений, присутствие которых обусловливает наличие элемента в этих «фракциях», остаются неясными. Таким образом, само по себе «фракционирование» сравнительно малоинформативно.

Твёрдые соединения свинца в почвах находятся во взаимодействии с почвенным раствором, через который происходит как поступление элемента в растения, так и внутрипочвенная миграция, и трансформация его соединений. Характер связывания свинца в твёрдых составляющих, очевидно, и определяет его концентрацию в растворе, которая должна, таким образом, отражать свойства соединений, в которых находится свинец. Чтобы понять причины появления свинца в почвенном растворе, необходимо проанализировать свойства соединений этого элемента, которые могли бы присутствовать в почвах, и возможные механизмы его связывания.

**свинец кадмий почва фитотоксичность**

**1.1.1.Физико-химические оценки механизмов поглощения Pb (II)**

В качестве механизмов связывания свинца авторы [6] называют осаждение его малорастворимых солей и обменное или необменное поглощение гидроксидами металлов, силикатами и органическим веществом почв.

К малорастворимым соединениям свинца относят природные минералы, основными из которых является галенит (PbS), встречающийся во многих районах земного шара, а так же рудные минералы англезит (PbSO4), церуссит (PbCO3), пироморфит (PbCl2\*3Pb3(PO4)2) и милитезит (PbCl2\*3Pb3(AsJ4)3). Эти соединения, очевидно, и попадают в почвы вблизи разработок рудных месторождений. Металлический свинец сравнительно устойчив к воздействию природных факторов, поскольку под влиянием воздуха и паров воды на его поверхности образуется плёнка оксикарбоната, защищающая металл от дальнейшего окисления. Воздействие воды, содержащей растворённый кислород, приводит к образованию гидроксидов свинца, растворение которых и делает воду токсичной.

Оксид свинца (II) образуется при нагревании металла на воздухе. Другими оксидами являются Pb6O2 и Pb3O4. Первый из них входит в состав пластин свинцовых аккумуляторов, второй используют в качестве пигмента красок. В щелочных растворах образуются гидроксомплексы [Pb4(OH)4]4+, [Pb2(OH)]3+, [Pb3(OH)4]2+, [Pb(OH)]+, [Pb6(OH)8]4+, [Pb(OH)2]0.

Нитрат свинца хорошо растворим в воде, но при его диссоциации в воде образуется стабильный комплекс.

Оксигалиды свинца Pb2OCl2, Pb3O2CI2, Pb3OCl4 известны как минералы.

Гидрофосфат (PbHPO4) образует малорастворимый в воде минерал монетит.

Соединения с общей формулой [3 Pb3(PO4)2 \* PbX2], где X – Сl, Br или OH называют апатитами свинца. Хлорапатит свинца встречается в природе в виде минерала хлоропироморфита (Pb5(PO4)3Сl). Карбонат PbCO3 является одним из наименее растворимых соединений свинца.

В природе он встречается в виде минерала церуссита. Растворимость его заметно возрастает в присутствии растворимого в воде СО2. Ещё менее растворим сульфид свинца – галенит. На воздухе он постепенно окисляется, в результате чего при нахождении сульфидной руды на воздухе галенит постепенно покрывается сначала коркой англезита PbSO4, который затем с поверхности переходит в церуссит.

Растворимость некоторых соединений свинца и их произведения растворимости приведены в таблице 1.

Исходя из этих данных можно сделать вывод о том, что в жидкой фазе почв концентрацию элемента могли бы контролировать только карбонат, сульфид и пироморфит свинца.

Наличие в почвах кальцита, концентрация которого существенно выше, чем у церуссита, приводит к появлению в почвенном растворе ионов карбонатов и гидрокарбанатов в концентрациях, достаточных для осаждения ионов свинца из раствора.

В присутствии кальцита при характерном для многих почв содержанием углекислого газа около 0,3% содержание свинца составляет 31 мкг/л.

Таким образом, в карбонатных почвах связывание ионов свинца происходит за счёт осаждения церуссита.

Таблица 1

Растворимость некоторых соединений Pb (II) в воде. [3]

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| соединение | растворимость | | -lg (ПР) | t, С |
| мг/л | моль/л |
| Pb(OH)2 | 11,4 | 5,5\*10 | 15 | 25 |
| PbCl2 | 5745-12830 | 2,77\*10-6,2\*10 | 4,67-3,62 | 25 |
| PbCO3 | 0,037 | 1,8\*10 | 13,48 | 18 |
| PbHPO4 | 2,3 | 1,8\*10 | 9,92 | 25 |
| PbSO4 | 37 | 1,8\*10 | 7,8 | 25 |
| PbS | 6\*10 | 2,8\*10 | 27,1 | 25 |
| Pb5(PO4)3Cl | 1\*10 | 5\*10 | 83,7 | 25 |

Альтернативным механизмом поглощения свинца является обменное или необменное поглощение Pb (II) оксидами – гидроксидами Fe и Mn, глинистыми минералами и органическим веществом почв. В условиях лабораторного эксперимента исследователи [3] установили, что оксидами – гидроксидами железа в интервале рН от 3,5 до 5,5 практически полностью поглощают ионы свинца из раствора.

Оксиды Mn так же связывают растворённый свинец, рН влияет на этот процесс в существенно меньшей степени. Практически не оказывает на него влияния и изменения поверхности твёрдой фазы. От 20 до 93% свинца, поглощённого свежеосаждёнными оксидами марганца, не удавалось экстрагировать 25% уксусной кислотой, а после «состаривания» в течение 28 недель для доля этой неэкстрагируемой фракции возросла до 37 – 100% поглощения Pd (II). Для свежеосаждённого и «состаренного» гетита доля экстрагируемого такой кислотой свинца составляла, соответственно, 10 – 44 и 19 – 62%. Можно сделать вывод о том, что при взаимодействии свинца даже с простыми сорбентами часть его оказывается более прочно связанной, а часть менее, то есть, проявляется неоднородность «сорбционных центров».

Чтобы заряд поверхности частиц оставался неизменным, поглощение свинца почвами и их составляющими должно сопровождаться вытеснением в раствор каких то других ионов. Связывание 1 моль Pb (II) гидроксидами Mn при рН 4, по данным [11], приводит к вытеснению H+ в количестве 1 моль для бирнессита и 1,3 моль для криптомелона. Для гидроксидов железа (гематита и петита) это отношение составило соответственно 1,3 и 2 моль. Авторами работы [11], выдвинуто предположение о том, что поглощение свинца из кислых растворов происходит в соответствии с уравнением:

SOH0 + Pb2+ = [SO – Pb 2+] + H+, (1)

где SOH0 – незаряженный участок поверхности, а формула в квадратных скобках отражает поглощенную форму катиона свинца.

С ростом рН можно ожидать поглощение моногидроксокомплекса:

SOH0 + Pb 2+ + Н2О = [SO- - Pb(OH)2] + 2Н+ (2)

С дальнейшим поверхностно - индуцированным межфазным осаждением гидроксида металла в соответствии с выражением:

S + Pb 2+ + 2 Н2О = [S - Pb(OH)2] + 2Н+ (3)

Для оксидов железа резкое увеличение поглощения в узком диапазоне рН автор приписывает достижению уровня рН, при котором становится возможным поглощение PbOH+. Соединения в составе которых есть свинец на поверхности оксидов – гидроксидов, относят к поверхностным внутрисферным комплексам.

Почвы с большим содержанием гумуса не проявляли большей селективности по отношению к Pb 2+. Наиболее селективными сорбентами оказались оксиды железа.

«Сверх – эквивалентное» поглощение обнаружено, согласно [13], при связывании почвами других катионов, например катионов меди. В соответствии с данными исследований [14], поглощение катионов почвами принято подразделять на «неспецифическое» и «специфическое». Под «неспецифическим» обычно понимают связывание катионов за счёт действия электростатических сил в двойном электрическом слое, а «специфическое» относят за счёт формирования координационных связей с поверхностью через атомы кислорода или группы – ОН. «Сверх – эквивалентное» поглощение происходит именно за счёт механизма, неселективного поглощения по отношению к ионам Pb 2+.

Об особенностях механизма связывания свинца почвами, подтверждающих гипотезу [14], можно судить по тому, что его величина не пропорциональна ёмкости катионного обмена.

Предложены и другие гипотезы механизма поглощения свинца в почвах. В частности, другим типом взаимодействия может быть образование комплексов свинца с органическим веществом, сорбированными на поверхности глинистых частиц. Высказывается мнение о том [3,12], что роль глинистой фракции в поглощении свинца незначительна по сравнению с ролью органического вещества.

Роль органического вещества неоднозначна и с другой точки зрения [12]: выделенные из почв гуминовые кислоты прочно связывали часть свинца, но 65% удержанного ими свинца оказывались в обменной фракции.

Выделяемая 1н. HNO3 фракция свинца, по мнению авторов [12] , входит в состав комплексных соединений с гуминовыми кислотами. Катионы Pb 2+ могут быть связаны с гуминовыми кислотами либо через карбоксильные, либо через гидроксильные группы.

Недиссоциированные слабокислые ОН – группы сахаров и фенолов также, возможно, участвуют в образовании таких комплексов.

Итак, на основе приведённых данных подтверждённые и гипотетические механизмы поглощения свинца можно представить в виде схемы, показанной в таблице 2.

Таким образом, на современном этапе исследования механизмов поглощения металла можно утверждать, что, во-первых, существуют некоторые условные фракции свинца в почвах, которые нельзя отнести к тем или иным химическим соединениям. Во-вторых, в зависимости от свойств почв металл можно сделать практически полностью недоступным для растений и иммобильным.

Таблица 2

**Механизмы поглощения Рb(II) в почвах**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Тип поглощения | На чем происходит связывание | Характер взаимодействия |
| Обменное осаждение | Оксиды-гидроксиды Fe и Мn | -образование поверхностных комплексов по уравнениям (1) и (2) |
| Силикатные материалы | -электростатическое или полярное с участием Si – О –группы проникновение в межплоскостные промежутки алюмосиликатов  -связывание на цеолитах |
| Органическое вещество | -полярное, через карбоксильные группы полярное, через фенольные группы |
| Необменное осаждение | Оксиды-гидроксиды Fe и Mn, силикатные минералы и органическое вещество | -выпадение в осадок PbCO3 или пироморфита  -связывание ионов или заряженных комплексов на поверхности с изменением заряда поверхности  -связывание на цеолитах |

**1.1.2 Содержание кадмия в почвенных растворах**

В почвы кадмий поступает в составе отходов, образующихся, при добыче и переработке цинковых, свинцово-цинковых, медно-цинковых руд, а также в виде примесей оксидов, сульфидов и иных галогенидов, содержащихся в выхлопных газах автомобилей, попадает с суперфосфатом, как примесь, и входит в состав фунгицидов. Он добавляется для прочности в пластмассу и при её сжигании в мусоре попадает в биосферу. Основной источник загрязнения почвы кадием -–добыча и металлургия цинка, а также производство красок и электротехнической продукции. Распространенность Сd в магматических и осадочных породах не превышает 0,3 мг/кг. Этот элемент, по-видимому, концентрируется в глинистых осадках и сланцах. Геохимия Сd тесно связана с геохимией Zn, но кадмий обнаруживает большую, чем Zn, подвижность в кислых средах. При выветривании Cd легко переходит в раствор, где присутствует в виде Cd2+. Он может образовывать также комплексные ионы (CdCl,+ CdOH,+ CdHCO3,+CdCl3-, CdCl42-,Cd(OH)3-, и Cd(OH)42-) и органические хелаты. Главное валентное состояние Cd+2 в природных средах, и наиболее важные факторы, контролирующие подвижность ионов Cd, - это pH и окислительно-восстановительный потенциал. В сильно окислительных условиях Cd способен образовывать собственные минералы (CdO, CdCO3 ), а также накапливаться в фосфатах и биогенных осадках.

Главный фактор, определяющий содержание Cd в почвах, - это химический состав материнских пород. Среднее содержание кадмия в почвах, по данным [17,19], лежат между 0,07 и 1,1 мг/кг. При этом фоновые уровни Cd в почвах, по-видимому, не превосходят 0,5 мг/кг, и все более высокие значения свидетельствуют об антропогенном вкладе в содержание металла в верхнем слое почв.

Кадмий, подобно ванадию и цинку, аккумулируется в гумусовой толще почв. Вынос его за пределы почвенного профиля невелик. Характер распределения в почвенном профиле и ландшафте, видимо, имеет много общего с другими металлами, в частности, с ходом распределения свинца. Однако кадмий закрепляется в почвенном профиле менее прочно, чем свинец. Максимальная адсорбция кадмия свойственна нейтральным и щелочным почвам с высоким содержанием гумуса и высокой ёмкостью поглощения.

В почвах лёгкого механического состава и обеднённых гумусом процессы миграции кадмия усиливаются.

В последние годы широко исследовалась сорбция различных форм Cd компонентами почв. Было установлено[18, 23, 24], что в связывании кадмия ведящим процессом является конкурирующая адсорбция на глинах. Данные ряда авторов [18] подтверждают мнение, что именно адсорбция, а не осаждение контролируют концентрацию Cd в почвенных растворах до тех пор, пока не будет превышена некоторая предельная величина рН при рН выше 7,5 сорбированный почвой Cd перестаёт быть легкоподвижным, поэтому контролировать его подвижность в почве будут растворимость CdCO3 и, возможно, Cd3(PO4)2.

Растворимость Cd, по-видимому, сильно зависит от рН, однако важное значение имеет также природа сорбирующих поверхностей и органических лигандов. Адсорбция Cd на органическом веществе, а также оксидах Fe и Мп была детально изучена рядом исследователей[18].Все полученные данные приводят к выводу, что в любой почве активность Cd сильно зависит от рН. В кислых почвах органическое вещество и полуторные оксиды могут в значительной степени контролировать растворимость Cd, а в щелочных почвах при рассмотрении равновесий с участием Cd надо, по-видимому, учитывать осаждение кадмиевых соединений.

Концентрация Cd в почвенных растворах относительно низкая и, по имеющимся данным [18], составляет 0.2-6 мкг/л. Гораздо более высокое значение (300мкг/л) вероятно, указывает на заражение почвы. В почвах, развивающихся в условиях гумидного климата миграция Cd вниз по профилю более вероятна, чем его накопление в поверхностном горизонте почв, поэтому часто наблюдаемое обогащение кадмием поверхностных слоёв должно быть связано с загрязнением. Загрязнение почв кадмием рассматривается как наиболее серьёзная опасность для здоровья и поэтому для охраны окружающей среды было проведено изучение ряда методов, предназначенных для управления режимом обогащенных Cd сельхоз. угодий. Как и в случае цинкового заражения почв, эти методы основаны на повышении рН и катионообменной емкости почв. Известкование в целом рассчитано на ослабление поглощения Cd при увеличении рН почвы, но оно эффективно не для всех почв и растений. Наиболее надежные результаты по снижению биодоступности Cd были получены при насыпке поверх загрязненной почвы слоя незаражённой почвы толщиной до 30 см.

**1.1.3 Поглощение соединений Cd (II) и перенос их растениями**

Считается, что Cd не входит в число необходимых для растений элементов, однако он эффективно поглощается как корневой системой, так и листьями. Растворимые формы Cd в почве всегда легко доступны растениям. Заметная доля Cd поглощается корнями пассивно, но поглощаться может также и метаболическим путём [18, 25, 27]. Усиление обработки кадмием постепенно снижает его долю, перемещающуюся в поверхностные части молодых листьев. При этом Cd локализуется главным образом в корнях, и, в меньших количествах, - в узлах стеблей, черенках и главных жилках листьев.

Известно, что большая часть Cd аккумулируется в тканях корней, даже если он попадает в растения через листья. Перенос кадмия в растении может иметь ограниченные масштабы из-за того, что он легко захватывает большинство обменных позиций в активных веществах, расположенных на клеточных стенках.

Кадмий считается токсичным элементом для растений, и основная причина токсичности связана с нарушением энзиматической активности. Подавляется образование и хлорофилловых пигментов у растений, обработанных кадмием. Видимые симптомы заражения – это задержка роста, повреждение корневой системы, хлороз листьев, красно-бурая окраска их краёв или прожилков. Фитотоксичность кадмия проявляется в тормозящем действии на фотосинтез, нарушение транспирации и фиксации СО2, изменении проницаемости клеточных мембран.

Содержащийся в растениях кадмий представляет наибольшую опасность, так как может служить источником поступления в организмы человека и животных. Поэтому толерантность и адаптация некоторых растительных видов к повышенным содержаниям кадмия, хотя они и возможны с точки зрения охраны окружающей среды, представляют угрозу для здоровья человека.

Таким образом, представленные в литературе сведения указывают на недостаточную изученность химических форм Cd в почве и почвенном растворе. Предполагается, что доминирующей формой Cd в почвенном растворе в широком диапазоне рН является ионная и гидратированная форма, связанная с минеральными частицами почвы.

* 1. **Использование почвенных вытяжек при изучении соединений тяжёлых металлов**

В настоящее время существует два главных подхода к изучению соединений ТМ и, соответственно, две группы методов, позволяющих оценить их содержание в почвах.

При изучении подвижных соединений тяжёлых металлов в почвах в качестве групповых экстрагентов широко применяют разбавленные (соли) растворы азотной, соляной и серной кислот, ацетатно-аммонийный буферный раствор, раствор ЭДТА и других комплексонов, нейтральные растворы солей. Кислые буферные вытяжки в наилучшей степени удовлетворяют требованиям универсальных экстрагентов подвижных соединений. Однако следует учитывать изменчивость в экстрагируемости тяжёлых металлов, как во времени, так и при смене экстрагентов. В работах Садовниковой [10] наблюдаемая изменчивость реакций тяжёлых металлов в почве на химические экстрагенты вызывала необходимость перехода от единичных экстрагентов к их последовательности, так как это даёт возможность выделить фракции тяжёлых металлов, различающиеся по доступности подвижности растениям, проследить динамику перехода ТМ от одной химической формы к другой в зависимости от изменения почвенных условий. Схемы почвенного фракционирования делятся на две основные группы:

1. фракционирование в зависимости от содержания тяжёлых металлов в почвенных компонентах – органическом веществе, гидроксидах железа, алюминия, марганца, илистой фракции
2. фракционирование с учётом доступности тяжёлых металлов той или иной вытяжке – выделение водорастворимой, обменной, органической минеральной фракций.

Эти схемы, имея разную направленность, принципиально не различаются. Обе имеют определённые недостатки – нельзя полностью разделить почву на компоненты, не вызывая при этом перераспределения тяжёлых металлов. За время экстрагирования определённое количество ТМ может перейти в обменную форму, которая извлекается частично с фракцией органического вещества, при чём наиболее растворимые и наименее устойчивые соединения будут извлечены вместе с органическим веществом. Таким образом, деление почвы на несколько фракций является условным.

Для экспрессной оценки подвижных форм металлов в почвах предложены следующие вытяжки:

1н. (для некарбонатных) и 2н. (для карбонатных) растворов HCl в качестве комплексного экстрагента условно подвижных форм;

1%-ный раствор ЭДТА в ацетатно-аммонийном буферном растворе с рН 4,5 как экстрагент комплексно-связанных форм ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,5 как экстрагент водорастворимых и обменных форм.

Каждый экстрагент действует на почву в двух направлениях: по степени агрессивности воздействия и по степени избирательности к определённой фракции. Используют различные схемы экстрагирования, причём большинство из них направлено на извлечение следующих фракций тяжёлых металлов по подвижности:

обменная – извлекается растворами нейтральных солей

органическая – извлекается реагентами, действующими на органическое вещество

оксиды и гидроксиды – извлекаются оксалатным буферным раствором

минеральная – полное разложение смесью сильных кислот остатка почвы.

Очевидно, можно считать установленным наличие в почве следующих соединений ТМ:

растворимые – свободные ионы и растворимые комплексы ТМ с неорганическими анионами или органическими лигандами различной прочности;

обменные – ТМ удерживаются в основном электростатическими силами на глинистых и других минералах, органическом веществе и на аморфных соединениях с низким рН нулевого заряда;

специфически сорбированные – тяжёлые металлы удерживаются в основном ковалентными и координационными связями;

тяжёлые металлы на устойчивом органическом веществе – тяжёлые металлы удерживаются с помощью комплексообразования и хелатизования на собственно органическом веществе или органическом веществе, связанном с катионами железа, алюминия, кальция, с оксидами и гидроксидами железа и алюминия, с глинистыми минералами;

тяжёлые металлы на оксидах-гидроксидах железа, алюминия, магния– окклюдированные катионы внутри аморфных соединений или адсорбированные на их поверхности;

осадки (преципитаты) – соли тяжёлых металлов, представляют собой смешанные кристаллы или смеси кристаллов разных элементов; тяжёлые металлы первичных и глинистых минералов.

При изучении соединений тяжёлых металлов с помощью почвенных вытяжек существенно осложняет исследования фактор переосаждения тяжёлыми металлами. При экстракции реагент, удаляя почвенный компонент путём комплексообразования или разрушения, выделяет в раствор содержащиеся в нём тяжёлые металлы. Параллельно этот процесс порождает образование новых адсорбционных мест на аморфных соединениях, вызывая переосаждение поступивших в раствор ТМ, поскольку нет реагента, действующего сразу на все фазы почвы. Поэтому при выделении одного компонента реагент, по крайней мере, активизирует поверхности других компонентов, вызывая перераспределение поступивших в раствор ТМ.

Значительное влияние на данные последовательных вытяжек оказывает состояние анализируемого образца. Кроме того, экстрагируемость тяжёлых металлов зависит от степени измельчения образца, поскольку измельчение вызывает освобождение глинистых частиц и первичных минералов от органических и оксидных плёнок, увеличивает площадь поверхности, изменяя тем самым характеристики образца в отношении доступности тяжёлых металлов вытяжками.

Таким образом, можно сделать вывод, что достоверные данные о подвижности тяжёлых металлов и формах их связи можно получить лишь в нативном образце, то есть в естественных условиях.

В настоящей работе предпринята попытка с помощью метода последовательных вытяжек оценить относительную подвижность тяжёлых металлов и возможные формы связи с почвенными компонентами в условиях лабораторного эксперимента.

**1.3 Проявление фитотоксичности тяжёлых металлов в «системе почва – растение»**

В связи с возрастающими масштабами техногенного загрязнения почв, особенно в пригородных зонах промышленных центров, необходим постоянный контроль за почвой и гигиеническая оценка производимой на ней продукции.

Растения, будучи чуткими индикаторами геохимической среды, накапливают металлы из загрязненных почв и воздуха и могут аккумулировать самые разные металлы в зависимости от характера промышленного загрязнения.

В условиях земледельческой части Красноярского края эта проблема решается не достаточно полно. Не изучено влияние ТМ при повышенных концентрациях на урожай, качество растениеводческой продукции.

Для исследования этих вопросов Государственный центр агрохимической службы «Красноярский» в 1994-1996 годах провёл мелкоделяночный полевой опыт. В ходе опыта изучали в севообороте на фоне минеральных органических удобрений аккумуляцию свинца и кадмия в почве, продуктивной части растений и их влияние на качество урожая.

Почва опытного участка – тёмно-цветная пойменная, среднесуглинистая с содержанием в пахотном слое гумуса 2,6-3,4%, рНсол 6.6-6.8. Исследования проводили в звене овоще – кормового севооборота; капуста белокочанная поздняя – однолетние травы – черный пар, повторность опыта четырёхкратная.

Исследованиями установлено [15], что при внесении минеральных удобрений отмечалась тенденция к повышению исходного содержания в почве кадмия и свинца. Внесение водорастворимых солей Cd и Pb на фоне минеральных удобрений при выращивании капусты достоверно повышало содержание этих элементов в почве. С увеличением норм внесения концентрация Cd и Pb в пахотном слое почвы возрастала. Совместное внесение минеральных и органических удобрений способствовало снижению содержания Pb в почве.

В отличие от свинца, кадмий - более подвижный элемент, его аккумуляция в варианте с минеральными и при совместном их внесении с органическими удобрениями происходит интенсивнее.

В первый год опыта содержание Cd и Pb в почве достигала значений, превышающих предельно допустимую концентрацию (ПДК).

Внесение солей тяжёлых металлов способствовало повышению содержания подвижных форм Cd и Pb в почве. При этом более высокое их содержание отмечалось в вариантах с внесением повышенных количеств этих элементов. На фоне совместного внесения минеральных и органических удобрений содержание подвижной формы Pb уменьшалось, а количество Cd увеличивалось.

В последействии, при выращивании однолетних трав, также отмечалось высокое содержание в почве свинца и кадмия по сравнению с контролем. Если свинец, внесенный в повышенной форме, накапливается в значениях, не превышающих санитарные нормы, то содержание кадмия превышало ПДК.

На второй год последействия в паровой делянке валовое содержание Cd и Pb продолжало уменьшаться. Свинец аккумулировался в почве в значениях ниже ориентировочно – допустимых концентраций. В то же время содержание Cd в почве оставалось высоким, и в вариантах с внесением повышенных норм превосходило установленные санитарные нормы.

Валовое содержание Pb в кочанах поздней капусты не превышало ПДК, а содержание Cd находилось в пределах гигиенически допустимого количества. В последствии содержание кадмия и свинца в растениях однолетних трав оставалось довольно высоким. Если содержание Pb в зеленой массе трав не превышало нормативного уровня, то содержание Cd было выше санитарных норм.

Загрязнение почв кадмием и свинцом не оказывало существенного влияния на величину урожая поздней капусты, однолетних трав и биохимический состав выращенной продукции.

Таким образом, внесение Cd и Pb способствовало их транслокации в темно-цветной пойменной почве. Из-за слабой подвижности свинца и наличия у растений защитных функций аккумуляция этого элемента в продуктивной части растений не отмечалась. Однако кадмий загрязнял растениеводческую продукцию.

На основе проведённого анализа имеющихся в литературе сведений о поведении ионов ТМ в почве и сопредельных средах можно заключить, что изучению химического поведения Pb (II), Cd (II) и других ТМ в почвах и иных объектах агроэкосистем в настоящее время уделяется значительное, но всё же недостаточное внимание. Это обусловлено как недооценкой проблемы из-за отсутствия аналитической информации на основе многолетних наблюдений, так и отсутствием современных инструментальных средств для определения многих ТМ в объектах окружающей среды. Наиболее информативным является экспериментальный путь изучения механизмов поглощения тяжёлых металлов на модельных системах в лабораторных условиях.

В связи с этим в настоящей работе была предпринята попытка изучения подвижности ионов Pb (II), Cd (II) в почвах при различных условиях на модельных системах с последующей оценкой их фитотоксичности методом биоиндикации. В данном исследовании в качестве тестовой культуры был выбран овёс посевной, который быстро реагирует на поступление и накопление тяжёлых металлов.

1. **Методы и объекты исследования**

Для изучения подвижности ионов ТМ и обменных процессов, происходящих в системе «почва – растение», с их участием, выбрана почва Минусинского района. По агрохимическим характеристикам это выщелоченные черноземы. Они отличаются высоким содержанием гумуса или органического вещества, которое имеет важное значение для плодородия почвы и питания растений.

Различные типы почв отличаются не только по общему содержанию гумуса, но и по его составу и свойствам. Для выщелоченных чернозёмов характерно содержание гумуса 6-8 % с соотношением гуминовых кислот к фульвокислотам 1-1,5 и более. Наибольшей комплексообразующей способностью по отношению к ионам ТМ обладают гуминовые кислоты. Исследование агрохимических характеристик почвы и изучение кислоторастворимых форм металлов проводилось на базе государственной агрохимической службы «Минусинская» с использованием методик 2.1-2.6.

* 1. **Методика отбора проб почвы**

Пробы почв с горизонта А0  отбирались на дачном участке на протяжении 100 метров через каждые 10 метров. Аналогично пробы почв отбирались с горизонтов А, В.

Подготовка почв к анализу:

1. почву доводили до воздушно – сухого состояния
2. образцы почв усредняли методом квортования
3. почву просеивали через набор сит и отбирали фракцию с определенным размером частиц (d=2мм)

Приготовление почвенной вытяжки:

1. навеску воздушно – сухой почвы 60 г помещали в колбу объемом 500мл. и приливали 300мл. дистиллированной воды, не содержащей углекислый газ. Получали гетерогенную систему, в которой отношение почвы к воде составляет 1:5
2. колбу со смесью встряхивали 3 минуты
3. всю суспензию, не давая отстаиваться, фильтровали через сухой беззольный фильтр «желтая лента»
4. колбу с фильтром следует держать закрытой.
   1. **Определение гумуса почвы по методу И.В. Тюрина [20]**

Метод И.В. Тюрина основан на окислении органического вещества почвы хромовой кислотой до образования углекислоты. Количество кислорода, израсходованное на окисление органического углерода, определяют по разности между количеством хромовой кислоты, взятой для окисления, и количеством ее, оставшимся неизрасходованным после окисления. В качестве окислителя применяют 0,4 н. раствор K2Cr2O7 в серной кислоте, предварительно разбавленной водой в соотношении 1:1.

Реакция окисления протекает по следующим уравнениям:

1. 2K2Cr2O7+8H2SO4=2K2SO4+2Cr2(SO4)3+8H2O+3O2
2. 3C+3O2=3CO2

Остаток хромовой кислоты, не израсходованной на окисление, оттитровывают 0,1 н. раствором соли Мора с индикаторм дифениламином. Титрование солью Мора, представляющей собой двойную соль сернокислого аммония и сернокислой закиси железа – (NH4)2SO4**.**FeSO4**.**GH2O, идёт по следующему уравнению:

K2Cr2O7+7H2SO4+6FeSO4=7H2O+K2SO4+Cr2(SO4)3+3Fe2(SO4)3

Полнота окисления органического вещества при соблюдении всех условий метода, указанных ниже, составляет 85-90% величины окисления методом сухого сжигания (по Густавсону) [12].

Применение сернокислого серебра в качестве катализатора увеличивает полноту окисления до 95% (Комарова).

Для получения надёжных результатов необходимо обратить внимание:1) на тщательную подготовку почвы к анализу и 2) на точное соблюдение продолжительности кипячения при окислении органического вещества; само кипение окислительной смеси должно протекать спокойно. Метод даёт хорошую сходимость параллельных анализов, быстр, не требует специальной аппаратуры (в связи с чем может быть использован и в экспедиционных условиях) и в настоящее время является общепринятым, особенно при проведении массовых анализов.

Подготовка почвы к анализу. При подготовке почвы к анализу на содержание гумуса особое внимание должно быть обращено на удаление из почвы корешков и различных органических остатков растительного и животного происхождения.

Из взятого в поле и доведённого до воздушно-сухого состояния образца почвы берут среднюю пробу в количестве 50г, тщательно отбирают пинцетом корни и видимые глазом органические остатки (панцири насекомых, семена, угольки и т. д.), раздавливают почвенные комки деревянным пестиком с резиновым наконечником и вновь тщательно отбирают корни, пользуясь при этом лупой.

Затем растирают почву в фарфоровой ступке и пропускают через сито с диаметром отверстий в 1мм, после чего из неё снова берут среднюю пробу весом 5г и повторяют отбор корешков, используя для этого следующий приём. Сухую стеклянную палочку энергично натирают сухой суконной или шерстяной тканью и быстро проводят на высоте около 10см над почвой, распределённой тонким слоем по поверхности восковки или пергаментной бумаги.

Тонкие мелкие корешки и полуразложившиеся растительные остатки, которые до этого не удалось отобрать в связи с их малыми размерами, прилипают к поверхности наэлектризованной палочки и таким образом выносятся из почвы. Их снимают с палочки при повторном её натирании. Не следует слишком низко проводить палочкой над поверхностью почвы во избежание выноса из почвы не только органических остатков, но и мелкозёма.

В процессе отбора корешков надо неоднократно перемешивать почву и вновь распределять её тонким слоем. Операцию следует вести до тех пор, пока на палочке будут обнаруживаться лишь единичные корешки. Чистоту отбора корешков контролируют, помимо того, просмотром почвы в лупу.

По окончании отбора корешков почву снова растирают в фарфоровой, яшмовой или агатовой ступке и пропускают через сито с диаметром отверстий в 0,25 мм. Описанным выше способом должен быть подготовлен весь образец в 5г. Отбрасывать трудно поддающуюся растиранию часть образца ни в коем случае нельзя.

Почву, подготовленную вышеуказанным образом для анализа, следует хранить в пакетиках из пергаментной бумаги или восковки либо в пробирках с пробками.

Содержание гумуса определяют по специальной формуле на основании количества хромовой кислоты, пошедшей на окисление. Анализируемый материал должен быть тщательно очищен от органических остатков.

Ход анализа:

1. От образца растёртого резиновой пробкой в ступке отбирали среднюю пробу, из которой берётся навеска в 1 г, тщательно отбираются растительные остатки.
2. Из очищенного материала брали навеску 0,2 г и переносили в коническую колбу на 100 мл. В колбу приливали 15 мл хромовой смеси. Раствор хромовой смеси готовили: 40 г дихромата калия (K2Cr2O7): 1 л Н2О:1 л Н2SO4.
3. Обе колбы кипятили 5 минут с обратным холодильником.
4. После того, как жидкость в колбах остыла, в них добавляли дистиллированную воду до 25% объёма и прибавляли 5 капель индикатора (0,2% раствор фенилантраниловой кислоты).
5. Далее производили титрование 0,2% раствором соли Мора. Хромовая смесь реагирует с солью Мора следующим образом:

K2Cr2O7 + 7H2SO4 + 6FeSO4 = 7H2O + K2SO4 + Cr2 (SO4)3 + 3 Fe2 (SO4)3

В процессе титрования окраска раствора постепенно изменялась от фиолетовой до зелёной. При появлении яркой зелёной окраски, свидетельствующей о восстановлении индикатора (полной нейтрализации хромовой смеси), титрование заканчивали. В первую очередь определяли исходное количество хромовой смеси, взятой для опыта. Титровали холостой опыт для определения количества хромовой смеси, неизрасходованной на окисление органического углерода.

6. Определение гумуса производили по формуле:

A = (a-b)NK \* 100%, где

4

А – количество гумуса в %;

а – количество кубических сантиметров раствора соли Мора, пошедшее на титрование хромовой смеси без почвы;

b –количество кубических сантиметров раствора соли Мора, пошедшее на титрование хромовой смеси с почвой;

N – нормальность раствора соли Мора 0,2;

К – коэффициент перевода на гумус, равный 0,00517;

о – навеска почвы в граммах.

**2.3 Определение рН водной вытяжки почв [12]**

Материалы и оборудование: образцы почв, весы с разновесами, прибор Н.И.Алямовского.

Пояснения к заданию. Кислотность почвы характеризуют величиной рН водных или солевых вытяжек. Если определяют актуальную кислотность почвы, т.е. кислотность почвенного раствора, то готовят водную вытяжку из почвы, обрабатывая её дистиллированной водой. Если же ставят целью определение обменной кислотности почвы, то готовят солевую вытяжку, обрабатывая почву 1н. раствором хлористого калия.

Определение реакции почвы чаще всего проводится колориметрическим, или цветным, методом по шкале Н.И. Алямовского. Этот метод основан на свойствах некоторых веществ, называемых индикаторами, менять окраску при изменении реакции среды.

Ход работы.

1. Из смешанного образца взять почву и насыпать в пробирку до нижней метки(если нет прибора с нанесёнными чёрточками, то берут навеску почвы 20г, помещают её в коническую колбу ёмкостью 100мл и приливают 50 мл дистиллированной воды или 1 н. раствора КCl. Колбу с содержимым хорошо взбалтывают).
2. Прилить к почве до верхней метки пробирки 1н. раствор КCl (если определяют обменную кислотность) или дистиллированную воду (если определяют актуальную кислотность).
3. Закрыть пробирку резиновой пробкой и хорошо взболтать в течение 5 минут. Если после встряхивания уровень жидкости будет ниже верхней метки, то необходимо добавить раствора и снова взболтать в течение нескольких секунд.
4. Дать жидкости хорошо отстояться до полного осветления.
5. Перенести пипеткой 5 мл прозрачной почвенной вытяжки в чистую пробирку и добавить туда 5-6 капель (0,3мл) комбинированного индикатора[2].

**2.4 Определение суммы поглощённых оснований [12]**

Метод основан на обработке почвы 0,1н. раствором HCl, при этом часть кислоты идёт на вытеснение и нейтрализацию поглощённых оснований, а остаток её учитывается титрованием 0,1 н. раствором NаOH. По разности между взятым и оставшимся количеством HCl находят ту часть её, которая израсходована на вытеснение и нейтрализацию поглощённых оснований.

Ход анализа:

На технохимических весах берут навеску почвы массой 10 г, помещают её в колбу на 250 мл и приливают из бюретки 50 мл 0,1 н. раствора HCl, колбу закрывают пробкой и содержимое взбалтывают в течение часа на ротаторе, после чего почву с кислотой оставляют отстаиваться на сутки, затем хорошо взбалтывают вручную и фильтруют через сухой беззольный фильтр. Из полученного фильтрата берут пипеткой 25 мл, помещают в коническую колбу на 100 мл, прибавляют 3 капли фенолфталеина, кипятят на газовой горелке и в горячем виде при помешивании титруют 0,1 н. раствором NаOH до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 минуты.

Результаты анализа вычисляют по формуле:

S= (a\*T1-b\*T2)\*20 , где

10

S – это сумма поглощённых оснований, мг.экв/100г почвы;

а – количество взятой 0,1 HCl, мл;

в – количество 0,1 NaOH, пошедшего на титрование, мл;

Т1 и Т2 – поправки к титру 0,1н HCl и 0,1 н.NaOH

20 – коэффициент для перевода результатов на 100г почвы

10 – коэффициент для перевода результатов в мг. Экв.

Используя полученные результаты, рассчитывают ёмкость поглощения почвы (мг.) Экв на 100г)

T=S+Hг, где

S – сумма поглощённых оснований

Нг – гидролитическая кислотность мг/экв. Степень насыщенности почвы основаниями (V) вычисляют по формуле:

V= ST\*100%

**2.5. Кислотность почвы**

Кислотность – важнейшая агрохимическая характеристика почвы.

Кислотность почвы выражается обычно величиной рН. рН, или водородный показатель, представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов.

По степени кислотности (величине рН) почвы делятся на следующие группы:

сильнокислотные рН<4,5

кислые рН 4,6-5,5

слабокислые рН 5,6-6,0

нейтральные рН 6,1-7,0

щелочные рН 7,1-8,0

сильнощелочные рН> 8,1

Нейтральной реакцией с небольшими отклонениями в ту или другую сторону обладают чернозёмы. Кислую реакцию имеют подзолистые и болотные почвы, щелочную – засоленные почвы.

Различают два вида почвенной кислотности – актуальную (активную) и потенциальную (скрытую). Последняя в свою очередь делится на обменную и гидролитическую.

Актуальной кислотностью называют концентрацию свободных ионов водорода в почвенном растворе. Она обусловлена наличием в почвенном растворе органических и минеральных кислот, создающих определенную степень подкисления. Для обнаружения актуальной кислотности почву промывают водой с последующим определением в водной вытяжке концентрации водородных ионов и таким образом устанавливают величину водного рН.

Потенциальной (скрытой) кислотностью называют способность твёрдой фазы почвы подкислять раствор при взаимодействии с солями. Она обусловлена ионами Н+ или Al3+, которые находятся в поглощённом почвой состоянии, а не в почвенном растворе.

В зависимости от того, какие соли используют для выявления потенциальной кислотности, последнюю подразделяют на обменную и гидролитическую. Обменной кислотностью почвы называют ту часть потенциальной кислотности, которая выявляется при вытеснении из почвы ионов Н+ или Al3+ раствором нейтральной соли (KCl, NaCl, BaCl2). Чаще всего для этой цели используют 1 н. раствор KCl:

= [почва] H+ KCl [почва] K+ НCl;

К+

=[почва]Al+3 KCl [почва] K+AlCl3;

К+

= AlCl3+3H2O Al(OH)3+3HCl

Обменную кислотность также выражают в величине рн, но указывают, что это рН солевой, а на водной вытяжки.

Обменная кислотность всегда выше актуальной, так как при её определении одновременно учитываются водородные ионы, находившиеся в почвенном растворе. Обменную кислотность необходимо учитывать при внесении в почву удобрений.

Гидролитической кислотностью называют ту часть потенциальной кислотности почвы, которая образуется при вытеснении из почвы ионов Н+или Al3+раствором гидролитической щелочной соли ( т.е. соли сильного основания и слабой кислоты). Чаще всего для этой цели используют 1 н. раствор CH3COONa:

Н+ Na+

[почва] Н+3СН3COONa=[почва]Na+3CH3COOH;

Н+ Na+

[почва]Al+3CH3COONa=[почва]3Na+(CH3COO)3Al;

(CH3COO)8Al+3H2O=Al(OH)3+3CH3COOH.

Принципиальной разницы между обменной и гидролитической кислотностью нет. Но величина гидролитической кислотности больше обменной, так как при действии уксусного натрия на почву вытесняется не только собственно гидролитическая кислотность, но также обменная и актуальная кислотности почвы. Величина гидролитической кислотности выражают в миллиграмм-эквивалентах Н или Al, содержащихся в 100г.

**2.5.1 Определение обменной кислотности [20]**

Приготовление растворов.

1. Калий хлористый 1н. раствор: 75г.KCl растворили в дистиллированной воде и доводили объём полученного раствора до 1 литра.

Раствор должен иметь рН5,6\6,0. Если рН ниже 5,6, то различие в значение рН устраняют прибавлением к раствору по каплям 1%-ного КОН, а при рН выше 6,0 к раствору прибавляют 1%-ный раствор HCl. Контроль рН проводят с помощью рН-метра.

1. Приготовление едкого натра 0,1н. титрованный раствор.

К 100 г NaOH прибавляли 100 мл H2O, после охлаждения раствор переливали в высокий цилиндр, плотно закрывали его резиновой пробкой и оставляли стоять 7-10 дней. За это время нерастворимый в крепком растворе щелочи Na2CO3, которым обычно загрязнён едкий натр, осядет на дно. После этого осторожно сливали прозрачный NaOH в другую склянку.

Для определения нормальности полученного раствора отбирали 1 мл пробы в коническую колбу и прибавляли 25 мл дистиллированной воды, 2 капли 0,2%-раствора метилового оранжевого (0,2 г индикатора растворяли в 100 мл дистиллированной воды) и отфильтровывали 0,1н. раствором HCl или H2SO4, приготовленным из фиксанала, до перехода окраски от жёлтой до оранжево-розовой.

По объёму кислоты, пошедшему на титрование, рассчитывали объём крепкого раствора NaOH по формуле:

X=(B\*0,1\*B1)/B2, где

Х - объём крепкого NaOH, необходимый для приготовления требуемого объёма 0,1 н. раствора NaOH, мл.

В – требуемый объём 0,1 н. раствора NaOH мл.

В1 – объём кислоты, пошедший на титрование пробы крепкого раствора NaOH, мл

В2 – объём пробы крепкого раствора NaOH, взятый для титрования, мл.

Н – нормальность кислоты, мг-экв/мл.

0,1 – нормальность кислоты приготовленного раствора NaOH, мг-экв/мл.

1. Приготовление фенолфталеина 1%-ного, спиртовой раствор: 1г реактива растворяли в 100 мл 96% этилового спирта.

Ход анализа.

30 г почвы воздушно – сухой, просеянной через сито D=2 мм заливали 75 мл KCl н.с рН 5,6-6,0, перемешивали почву с раствором в течение 1 мин. Далее отфильтровывали вытяжку. Для потенциометрического титрования отфильтровывают по фенолфталеину. Для этого 25 мл вытяжки помещали в коническую колбу ёмкостью 100 мл, прибавляли по каплям 2к. 1%-ного раствора фенолфталеина и титровали 0,1 н. раствором NaOH до появления слабо-розовой окраски раствора, не исчезающей в течение 1 мин.

Величину обменной кислотности определяли по результатам параллельных измерений и она составляла рН=1,03, это указывает на сильный характер раствора после десорбции ионов из ППК и согласуется с данными о составе обменных катионов, основная доля обменных протонов принадлежит слабым фульво- и гуминовым кислотам, образованных в результате гидролиза катионов Al3+,NH4+.

**2.5.2 Определение гидролитической кислотности почв рН-метрическим методом [20]**

Метод основан на определении гидролитической кислотности при обработке почвы 1н. раствором уксуснокислого натрия по Каппену при отношении почвы к раствору 1:5 с последующим измерением рН суспензии.

Приготовление растворов:

1. Натрий уксуснокислый 1,0н. раствор: К 68 г соли прибавляли дистиллированной воды и доводили до 0,5 литра. Раствор должен иметь рН 8,3-8,4 при измерении стеклянным электродом.

Если раствор имеет рН менее 8,3, его подщелачивали 1%-ным раствором NaOH, если раствор имеет рН более 8,4-его подкисляли раствором CH3COOH. Раствор быстро портился, его можно хранить не более 3 –4 дней.

Ход анализа.

На технических весах отвешивали 30г воздушно-сухой почвы, размолотой и просеянной через сито D=2мм. Почву помещали в банку и прибавляли 75 мл 1н. раствора CH3COONa(pH=8,3-8,4). Тщательно перемешивали в течение 1 мин. Суспензию оставляли до следующего дня. На следующий день перемешивали суспензию в течение 1 мин. И измеряли рН стеклянным электродом.

Показания рН-метра снимали с точностью до сотых долей.

**2.6 Методика определения кислоторастворимых форм металлов в почвенных вытяжках методом атомной абсорбции**

Сущность метода и принцип работы. Атомно-абсорбционный анализ основан на способах свободных атомов определяемых элементов, образующихся в пламени при введении в него анализируемых растворов, селективно поглощать резонансное излучение определённых для каждого элемента длин волн.

Метод обеспечивает предел обнаружения многих элементов на уровне 0,1-0,01 мкг/мл, что во многих случаях даёт возможность анализировать пробы без предварительного концентрирования элементов. Атомно-абсорбционный метод позволяет в настоящее время определить до 70 элементов, преимущественно металлов.

Метод атомной абсорбции, сокращённо АА-метод, основан на использовании способности свободных атомов определяемых элементов селективно поглощать резонансное излучение определённой для каждого элемента длинны волны. Раствор, содержащий ион металла, впрыскивается в пламя, где растворитель испаряется, а многие ионы восстанавливаются до атомов. Источником излучения служит лампа с полым катодом, которая излучает свет с определёнными длинами волн. Поглощаемая атомами анализируемого образца энергия излучения с одной из этих длин волн пропорциональна количеству испарившегося в пламени элемента.

Этот метод очень чувствителен благодаря жёстким требованиям к длине волны источника света.

В пламени специальной горелки атомно-абсорбционного анализатора происходит испарение раствора, подаваемого в виде аэрозоля вместе с горючим газом и окислителем, при этом плавится и испаряется растворённая проба, идёт термическая диссоциация молекул и образование свободных атомов. Важно, чтобы при этом большинство атомов находилось в невозбуждённом состоянии. В качестве атомизатора используется воздушно-пропан-бутановое пламя. Оптимальная температура пламени для атомизации составляет 2000-30000С. Световой поток от спектральной лампы проходит через пламя горелки и монохроматор. Между пламенем и монохроматором помещается диафрагма, позволяющая уменьшить щель, через которую свет проходит на монохроматор, а от него – на фотоэлектричесикй детектор. Сигнал, получаемый с детектора, усиливается специальным усилителем и регистрируется цифропоказывающим индикатором, который может быть связан с печатающим устройством.

Наиболее универсальным, удобным и стабильным источником получения свободных атомов является пламя. В пламени происходит испарение растворителя, растворённые вещества превращаются в мелкие твёрдые частицы, которые далее плавятся и испаряются. Образующиеся пары содержат смесь свободных атомов, ионов и молекул различных химических соединений.

В качестве детектора излучения системы регистрации используют фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Они должны обладать достаточной чувствительностью в широкой области спектра (табл. 3).

Таблица 3

Аналитическая линия чувствительности и оптическая область концентрации атомно-абсорбционного определения элементов

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Элемент | Линия, нм | Газовая смесь | Чувствительность, мкг/см3 | Оптимальная область концентраций,  мкг/см |
| Cu | 324,7 | Ацетилен-воздух | 0,05 | 2-5 |
| Zn | 213,8 | То же | 0,01 | 0,4-1,5 |
| Pb | 217,0 | То же | 0,1 | 5-20 |
| Cd | 228,8 | То же | 0,01 | 0,1-5 |
| Hg | 253,7 | Беспламенная атомизация | 0,1-0,5 | 0,04-0,71 |

В настоящей работе рекомендуется использовать 1н. HNO3  или 1 н. HCl и ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8, экстракцию проводят из отдельных навесок почв в трёхкратной повторности.

Приготовление растворов необходимо проводить в вытяжном шкафу.

Буферный раствор с рН – 4,8

Для приготовления 1 дм3 этого раствора берут 108 см3 98% уксусной кислоты (СН3СООН) и 75 см3 25% раствора аммиака (NH4OH). В справочнике находят их массовые доли в весовых процентах. Если найденные значения массовых долей отличаются от вышеуказанных, объёмы реактивов, необходимые для приготовления буферного раствора, вычисляют по формуле:

V2 = V3 c1d1 , где

c2d2

V2 – искомый объём реактива, см3;

c1 - необходимая массовая доля вещества, вес %;

c2 – найденная массовая доля вещества, вес %;

d1 – плотность заданной массовой доли вещества, г/см3;

d2 – плотность, соответствующая найденной массовой доли вещества, г/см3.

Найденные объёмы уксусной кислоты и аммиака приливают к 500-600 см3 бидистиллированной воды и доводят до метки.

Приготовление раствора 1 н. HNO3

В коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 1000см3 наливают 900 см3 бидистиллированной воды и приливают к ней 62 см3 азотной кислоты плотностью 1,42 г/см3, осторожно помешивая раствор, доводят до метки водой, а затем полученный раствор охлаждают до комнатной температуры.

**3 Экспериментальная часть**

**3.1 Агрохимические характеристики почв**

Проведён химический анализ почв для выявления агрохимических показателей почвы с использованием методик 2.2-2.5. Данные представлены в таблице 4.

На основе этих данных можно сделать вывод, что исследуемая почва относится к выщелоченным чернозёмам, характеризующиеся содержанием гумуса 6-8%.

В чернозёмах высока доля содержания гумуса. Известно, что гумус -это депо для тяжёлых металлов. Особенно высока комплексообразующая способность гумусовых веществ по отношению к Cu(II), Cd(II) и Pb(II).

Тяжёлые металлы вносили в почву в виде солей азотнокислого кадмия и уксуснокислого свинца, из расчета на элемент в ПДК: кадмий – 3мг/кг и свинец – 1мг/кг[4]. Данные химического анализа после эксперимента представлены в таблицах 5 и 6.

Из этих данных видно, что тяжёлые металлы оказывают значительное влияние на основные агрохимические характеристики: содержание Са2+, Мg2+, рН водной вытяжки, суммы поглощённых оснований.

Таблица 4

Агрохимические характеристики образцов почвы пригородной зоны

г. Минусинска

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Содержа-ние гумуса,  % | Жёсткость водной вытяжки,  ммоль/100г | Сумма погло-щённых основа-ний,  ммоль/100г | Гидролитическая кислот-ность,  ммоль/100г | Обменная кислот-ность,  ммоль/100г | рН |
| Значение показателя | 6,5 | 1,68 | 46 | 0,27 | 0,01 | 7,36 |

Обменная кислотность остаётся неизменной при внесении ТМ, а гидролитическая кислотность изменяется незначительно: только при внесении ионов Pb (II) в контрольный образец почвы гидролитическая кислотность возросла на 0,19 ммоль/100 г, а в случае с Cd (II) – на 0,47 ммоль/100 г. Это указывает на вытеснение ионов Al3+, Fe3+ из почвенного поглотительного комплекса ионами Cd (II) и Pb (II) и усилением процессов гидролиза.

Известкованиеявляется эффективным приёмом в снижении содержания подвижных форм ТМ в почве, т. к. способствует их детоксикации, а высокое содержание в почвенном растворе водорастворимых органических соединений приводит к повышению миграционной способности металлов благодаря образованию устойчивых органоминеральных комплексов. В их составе металлы могут транспортироваться за пределы почвенного профиля.

Использование ацетата натрия приводит к тому, что рН среды повышается и в условиях подщелачивания ионы металлов становятся очень подвижными, при этом снижается общее количество гумуса.

Очень важной агрономической характеристикой почвы является кислотность. Как правило, чернозёмы обладают нейтральной реакцией с небольшими отклонениями в ту или другую сторону. В нашем случае обменная кислотность не изменяется и остаётся постоянной, т. к. для чернозёмов она менее характерна. Чаще всего приходится встречаться с гидролитической кислотностью, которая свойственна большинству почв. Её необходимо определять для установления дозы извести и возможности эффективного применения фосфоритной муки.

Кроме того, для характеристики почвы важно знать не только абсолютное значение кислотности, т. е. общее количество поглощённых ионов водорода, но и соотношение между ними и другими поглощёнными катионами – Са2+, Mg2+, Na+, K+ и другие. Величина степени насыщенности основаниями – важный показатель для характеристики степени кислотности почвы, её учитывают при определении нуждаемости почв в известковании.

В модельном эксперименте значение суммы поглощённых оснований в разных вариантах колеблется от 44,7 до 46,8 ммоль/100 г в сравнении с почвой – контролем, что свидетельствует о незначительной потребности почвы в известковании.

Таблица 5

Изменение агрохимических показателей почвы после внесения соли Pb(II) в разных концентрациях.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| вариант | гумус,  % | | Жёсткость,  ммоль/100г | Сумма поглощённых оснований,  ммоль/100г | | Гидролити-ческая кислотн.,  ммоль/100г | Обменная кислотн.,  ммоль/100г | |
| ПДК (Pb(II)) = 20 мг/кг | | | | | | | | |
| Фон+Pb2++  биогумус | 9,2 | | 0,39 | 45,4 | | 0,25 | 0,01 | |
| Фон+Pb2++ известь | 8,1 | | 12,35 | 46,4 | | 0,25 | 0,01 | |
| Фон+ Pb2+ +СН3СООNa | 5,9 | | 2,34 | 45,4 | | 0,29 | 0,01 | |
| ПДК (Pb(II)) =60 мг/кг | | | | | | | | |
| Фон+ Pb2+ +биогумус | | 9,7 | 0,36 | 46,8 | <0,23 | | | 0,01 |
| Фон+ Pb2+ + известь | | 8,5 | 1.53 | 46,4 | <0,23 | | | 0,01 |
| Фон+ Pb2+ +СН3СООNa | | 5,5 | 2,36 | 45,4 | 0,27 | | | 0,01 |
| Почва – контроль | | | | | | | | |
| Почва | | 6,5 | 1,68 | 46 | 0,27 | | | 0,01 |

Таблица 6

Изменение агрохимических показателей почвы после внесения соли Cd(II) в разных концентрациях

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| вариант | Гумус ,  % | | Жёсткость,  ммоль/100г | | Сумма поглощённых оснований,  ммоль/100г | Гидролити-ческая кислотн.,  ммоль/100г | Обменная кислотн.,  ммоль/100г |
| ПДК (Cd (II)) = 20 мг/кг | | | | | | | |
| Фон+ Cd2++  биогумус | 8,4 | | 0,39 | | 45,37 | 0,25 | 0,01 |
| Фон+ Cd 2++ известь | 7,9 | | 10,24 | | 45,56 | 0,25 | 0,01 |
| Фон+ Cd 2+ +СН3СООNa | 4,9 | | 2,34 | | 44,7 | 0,29 | 0,01 |
| ПДК (Cd (II)) =60 мг/кг | | | | | | | |
| Фон+ Cd 2+ + биогумус | | 8,6 | 0,37 | 45,3 | | <0,23 | 0,01 |
| Фон+ Cd 2+ + известь | | 8,5 | 2,87 | 46,4 | | <0,23 | 0,01 |
| Фон+ Cd 2+ +СН3СООNa | | 4,7 | 2,41 | 44,76 | | 0,27 | 0,01 |
| Почва – контроль | | | | | | | |
| Почва | | 6,5 | 1,68 | 46 | | 0,27 | 0,01 |

**3.2 Изучение подвижности соединений Pb2+ и Cd2+ в почвах**

В работе решалась задача изучения степени подвижности ионов свинца (II) и кадмия (II) и, в частности, выявление доли кислоторастворимых форм ТМ в системе «почва-растение». Экспериментальные данные изучения подвижности ионов Pb (II), Cd (II) под влиянием различных концентраций их в почве и почвенном растворе в зависимости от кислотности почвы проводились с использованием солей Cd(NO3)2 и Pb(CH3COO)2.

Ионы металлов вводили в почву в количествах, кратных 20 ПДК и 60 ПДК (ПДК Cd (II) = 3 мг/кг [18], ПДК Pb (II) = 1 мг/кг [13]) по схеме:

1. контроль (почва-фон)
2. фон + ТМ (Pb 2+ /Cd 2+) + биогумус
3. фон + ТМ (Pb 2+ /Cd 2+) +известь
4. фон + ТМ (Pb 2+ /Cd 2+) + ацетат натрия

Опыты были заложены в сосудах без дна размером 10\*15\*40 см.

После выращивания биокультуры в течение 30 суток почву подвергали химическому анализу на содержание валовых и подвижных форм Pb (II), Cd (II) методом атомно-абсорционной спектроскопии (методика 2.6.) с целью определения доли поглощения ТМ. Результаты представлены в таблицах 7, 8 и на диаграммах 1-4.

Таблица 7

Содержание валовых форм Pb (II), Cd (II), мг/кг в почве Минусинского района

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Исследуемая система | С иона (валовое), мг/кг почвы, 5 н. HNO3 | | | |
| Pb 2+ | pH | Cd 2+ | pH |
| 1. почва-фон | 8,69 | 7,36 | 0,323 | 7,36 |
| 2. почва + Ме 2+ | 0,181 | 6,62 | 33,404 | 6,90 |
| 3. почва + Ме 2+ + СН3СOONa | 1,554 | 9,30 | 15,650 | 9,65 |
| 4. почва + Ме 2++ биогумус | 0,386 | 6,71 | 29,645 | 7,00 |
| 5. почва + Ме 2+ +известь | 0,320 | 7,34 | 22,034 | 7,12 |

Таблица 8

Содержание подвижных форм Pb (II), Cd (II), мг/кг в почве Минусинского района.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Исследуемая система | С иона (подвижное), мг/кг почвы, | | | |
| 1 н. HNO3 | | 1 н. СН3СOONН4 | |
| Pb 2+ | Cd 2+ | Pb 2+ | Cd 2+ |
| 1. почва-фон | 6,43 | 0,250 | 2,91 | 0,079 |
| 2. почва + Ме 2+ | 0,183 | 27,755 | 0,097 | 25,128 |
| 3. почва + Ме 2+ + СН3СOONa | 1,832 | 10,350 | 0,780 | 5,983 |
| 4. почва + Ме 2++ биогумус | 0,171 | 9,332 | 0,077 | 8,309 |
| 5. почва + Ме 2+ +известь | 0,222 | 19,543 | 0,146 | 7,864 |



Рис. 1. Валовое содержание кадмия (II), мг/кг



Рис.2. Валовое содержание свинца (II), мг/кг

Условные обозначения к рисункам 7-8:

1. почва + Ме2+
2. почва + Ме2+ + СН3СООNa
3. почва + Ме2+ + биогумус
4. почва + Ме2+ + известь



Рис. 3. Содержание подвижных форм кадмия в почве (экстр. 1 н. СН3СООNН4), мг/кг почвы



Рис.4.Содержание подвижных форм свинца в почве (экстр. 1 н. СН3СООNН4), мг/кг почвы

Условные обозначения к рисункам 1-4:

1. почва + Ме2+
2. почва + Ме2+ + СН3СООNa
3. почва + Ме2+ + биогумус
4. почва + Ме2+ + известь

Подходы, рекомендуемые разными авторами [13] для характеристики соединений ионов ТМ в почве с позиции их подвижности, принципиально различаются. В почвах подавляющая часть Cd(II) и Pb(II) находится в виде твёрдых соединений, которых может быть несколько. В процессе выделения фракций возможно перераспределение элементов между ними. Так, при определении содержания обменной фракции свинца следует иметь в виду, что однократной обработкой 1 н. СН3СООNH4 из почвы не удаётся экстрагировать более 50% даже щелочноземельных обменных катионов, которые, безусловно, связаны значительно слабее, чем Pb(II) [13].

Полученные результаты указывают на то, что с ростом рН среды валовое количество свинца увеличивается. При внесении Pb2+ в почвенный раствор, в количествах, кратных 60 ПДК, наибольшее количество металла закрепляется почвой в случае применения биогумуса и извести, а так же в почве – контроле. Аномально высокое значение Pb2+ с применением ацетата натрия объясняется, скорее всего, происходящим в системе процессом гидролиза, приводящему к накоплению ОН- ионов в почвенном растворе. Это продолжается до тех пор, пока в системе не установится равновесие между негидролизованными ацетат-ионами и гидроксид-ионами, появляющимися в результате гидролиза по аниону. В силу слабости уксусной кислоты как электролита (К дис = 1,74\*10-5) глубина протекания гидролиза будет значительной, и в растворе будут накапливаться ОН- ионы. Установлено что, рН 1 н. раствора СН3СООNa равен 9,4, что вполне согласуется с полученными экспериментальными данными.

Поведение Cd (II) заметно отличается от поведения других тяжёлых металлов. Его подвижность высока во всех средах, даже при внесении извести. Повышенная подвижность кадмия, и связанная с этим меньшая защищённость растительного организма от избыточных ионов этого элемента, является одной из причин сильной его токсичности.

Прочность связывания количеств Pb (II), Cd (II) за счёт химического взаимодействия будет разной, как в силу неоднородности почвенных частиц и почвенного органического вещества, так и вследствие кооперативных эффектов (изменения прочности связи ионов в результате присоединения (или отщепления) другого иона к другой частице или функциональной группе молекулы).

Полученные данные позволили провести оценку доли различных форм соединений Pb (II), Cd (II) по подвижности в почве. Результаты представлены в таблице 9.

Таблица 9

Содержание подвижных форм ионов ТМ в почве, % района.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Исследуемая система | рН | | Подвижные формы, % | |
| Экстр.1 н. СН3СOONН4 | |
| Pb 2+ | Cd 2+ | Pb 2+ | Cd 2+ |
| 1. почва-фон | 7,36 | 7,36 | 33,50 | 24,45 |
| 2. почва + Ме 2+ | 6,62 | 6,90 | 53,60 | 75,22 |
| 3. почва + Ме 2+ + СН3СOONa | 9,30 | 9,65 | 50,20 | 38,23 |
| 4. почва + Ме 2++ биогумус | 6,71 | 7,00 | 20,01 | 28,02 |
| 5. почва + Ме 2+ +известь | 7,34 | 7,12 | 45,62 | 35,69 |

Исходя из этих данных, можно заключить, что с ростом содержания органического вещества в почве количество подвижных ионных форм как свинца так и кадмия в 2,7 раза уменьшается, а внесение извести практически не отражается на количестве подвижных форм свинца, тогда как доля подвижных форм кадмия уменьшается их 2 раза.

Известь является менее эффективным способом снижения подвижных форм ТМ в данном случае.

Ни одна из имеющихся в литературе методик фракционирования элементов не даёт возможности определить их истинные формы. Доступность свинца и кадмия растениям должна зависеть от способности их соединений высвобождать металл в раствор, в том числе при взаимодействии с выделяемыми корнями ионами Н+ или анионами органических кислот, которые связывают металлы в комплексы.

В кислых почвах существенная часть Pb (II), Cd (II), вплоть до 10-70 %, действительно способна обмениваться на другие ионы; в нейтральных почвах преобладают фракции, «связанные» с «оксидами Fe – Mn» и органическим веществом, а в слабощелочных и щелочных условиях свинец и кадмий распределены между «карбонатной», «органической» и «остаточной» фракциями.

**3.3 Изучение фитотоксичности ионов Cd(II) и Pb(II)**

Содержание в почве тяжёлых металлов и сопряжённая с этим транслокация их в растения – сложный процесс, на который влияет множество различных факторов.

Чтобы понять механизм воздействия каждого из них, следует изучать влияние отдельных факторов на фитотоксические действия тяжёлых металлов в условиях эксперимента.

Выбор культуры овса в качестве объекта исследования не случаен, поскольку является своеобразным индикатором и легко «откликается» на поступление и накопление металлов. Определение поступления тяжёлых металлов в растение проводилось в течение 30 дней, при этом особое внимание обращалось на уровень развития корневой системы и наземной части растения.

В первые 10 дней наиболее благополучно выглядели всходы, в которых была добавлена смесь биогумуса и тяжёлых металлов (Pb2+иCd2+ ). Они отличались наиболее длинными листьями и ветвистой корневой системой. На их фоне также хорошо выглядели всходы контроля, а растения с ацетатом натрия были самыми низкорослыми. Данные опыта предоставлены на рисунках 5 и 6. На 13-15 сутки эксперимента отмечается интенсивный рост культуры овса на почве – контроле, а также в лотках с использованием извести и биогумуса с концентрацией тяжёлых металлов (Pb2+иCd2+ ), в 20 раз превышающей ПДК.

Растения с ацетатом натрия – пожелтевшие и увядшие, несмотря на систематический полив и уход. Данные развития растения на 20-е сутки представлены на рисунках 7 и 8.

При совместном присутствии в почве тяжёлых металлов и CH3COONa (для создания более кислой среды) рост корневой системы и наземной части визуально прекращается.

На 27-е сутки на общем фоне самыми благополучными выглядели растения, выращенные на почве – контроле. Сильно желтеет и сохнет культура, выращенная в системе “почва – тяжёлые металлы – известь”. Особенно ярко этот эффект проявляется при использовании соли Cd2+.

Овёс, выращенный в системе “почва – тяжёлые металлы – ацетат натрия” на 30-е сутки эксперимента погибает. Наблюдается частичная гибель растений в опытах с использованием солей тяжёлых металлов.

Об этом свидетельствуют данные, приведённые на рисунках 9 и 10. Высокая концентрация тяжёлых металлов в системе “почва – тяжёлые металлы – ацетат” вызывает резкое угнетение развития растений, что привело к формированию крайне низкой продуктивности продукции или полной гибели растений. В связи с этим данные роста и развития культуры овса в системе не приведены. Для этой модельной системы установлено наибольшее количество подвижных форм свинца и кадмия.

Таким образом, метод биоиндикации позволил оценить эффективность различных способов снижения фитотоксичности ионов ТМ в системе «почва – растение». Показано, биогумус резко снижает количество подвижных форм Pb(II) и Cd(II) и, в связи с этим, их фитотоксичность. Известь при внесении в почву в меньшей степени, чем биогумус, связывает ионы ТМ и незначительно снижает их фитотоксичность.

****Рис. 5. Динамика корневой системы под влиянием ионов Pb2+ Cd2+(10 сутки)

****

Рис. 6. Развитие наземной части овса на 10 –е сутки с внесением Cd2+, Pb2+

****

Рис. 7. Развитие корневой системы овса на 20 –е сутки эксперимента

****

Рис. 8. Развитие наземной части овса на 20-е сутки эксперимента

****

Рис. 9. Развитие корневой системы на 30-е сутки эксперимента

****

Рис. 10. Развитие наземной части овса на 30-е сутки эксперимента.

**Выводы**

1. Установлено, что подвижность ионов Pb(II) и Cd(II) в выщелоченных чернозёмах и степень их фитотоксического действия на растения определяется количеством легко доступных растению подвижных форм ионов металлов, долей органического вещества в почвенном поглотительном комплексе и кислотностью почвенного раствора.
2. Метод биоиндикации позволил оценить эффективность различных способов снижения фитотоксичности ионов ТМ в системе «почва – растение». Показано, биогумус резко снижает количество подвижных форм Pb(II) и Cd(II) и, в связи с этим, их фитотоксичность. Известь при внесении в почву в меньшей степени, чем биогумус, связывает ионы ТМ и незначительно снижает их фитотоксичность.
3. Изучена поглотительная способность почв по отношению к ионам Cd(II) и Pb(II) под влиянием различных факторов:

- увеличение содержания органического вещества в почве приводит к возрастанию емкости поглощения почвы по отношению к ионам Pb(II) с 53,60 мг/кг по 20,01 мг/кг; по отношению к ионам Cd(II) - с 75,22 мг/кг по 28,02 мг/кг;

- с ростом рН возрастает доля подвижных форм ионов Pb(II) и Cd(II), легко доступных для растения.

4. Показано, что с ростом содержания органического вещества в почве количество подвижных ионных форм как свинца так и кадмия в 2,7 раза уменьшается, а внесение извести практически не отражается на количестве подвижных форм свинца, тогда как доля подвижных форм кадмия уменьшается их 2 раза.

**Литература**

1. Добровольский В.В., География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М:.Мысль,1983
2. Понин М.С., Касымова Ж.С. Накопление биомассы и содержание цинка в проростках яровой пшеницы и тёмно – каштановой почве при внесении разных доз сульфата цинка //Агрохимия-1999-№3-с61-63
3. Понизовский А.А., Студеникина Т.А. Поглощение ионов меди (II) почвой и влияние на него органических компонентов почвенных растворов //Почвоведение – 1997-№7 с 850-859
4. Савич В.И., Оконская И.С. Определение уровня загрязнения почв и растений тяжёлыми металлами //Химизация сельского хозяйства 1992-№1-с 56-58
5. Геохимия тяжёлых металлов в природных и техногенных ландшавтах /Под ред. Глазовской, М:.МГУ, 1983
6. Доклад о свинцовом загрязнении окружающей среды Российской Федерации и его влиянии на здоровье населения. М:. РЭФИА, 1997
7. Полянский Н.Г. Свинец. М:.Наука 1986
8. Приходько Н.Н. Ванадий, хром, никель и свинец в почвах Притисской низменности и предгорий Закарпатья.//Агрохимия 1977-№4-с850-859
9. Золотарёва Б.Н., Скрипниченко И.И. Содержание и распределение тяжёлых металлов (свинца, кадмия и ртути) в почвах Европейской части СССР//Тенезис, плодородие и мелиорация почв. Пущино, - 1980 – с77-90
10. Садовникова Л.К. Использование почвенных вытяжек при изучении соединений тяжёлых металлов // Химия в сельском хозяйстве – 1997-№2-с 37-40
11. Кашин В.К., Иванов Б.М. Свинец в почвах юго – западного Забайкалья //Почвоведение –1998-№12-с 1502-1508
12. Зырин Н.Г., Соколова Т.А. Сорбция свинца и состояние поглощённого элемента в почвах и почвенных компонентах // Почвоведение, 1986 - №4-с39-46
13. Понизовский А.А., Мироненко Е.В. Механизмы поглощения свинца (II) почвами //Почвоведение – 2001-№4-с418-429
14. Мироненко Е.В., Понизовский А.А. Математическая модель для описания химических равновесий в почвах с участием тяжёлых металлов, низкомолекулярных органических и фульвокислот.//Сборник тезисов. Тяжёлые металлы в окружающей среде. Пущино 15-18 октября 1996г. Пущино: ОНТИ НЦБИ, 1996, с 153-154
15. Волошин Е.И. Загрязнение почвы тяжёлыми металлами и продуктивность растений. // Земледелие – 1998 - №3 – с22
16. Отраслевые стандарты. Методы агрохимических анализов почв. М:.1977
17. Добровольский Г.В., Гришина Л.А. Загрязнение тяжёлыми металлами и охрана почв. М:. МГУ, 1985
18. А.Кабата – Пендиас, Х. Пендиас. Микроэлементы в почвах и растениях /под ред. Саета, 1989
19. Ильин Б.В., Степанова М.Д. Распределение свинца и кадмия в растениях пшеницы, произрастающей на загрязнённых этими металлами почвах. // Агрохимия, 1980, с 114
20. Волуенко И. М., Меркулов М. П. Практикум по основам сельского хозяйства. – М.: Просвящение, 1975
21. Лозановская И. Н., Орлов Д. С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: «Высшая школа», 1998. – 240 с.
22. Определение химического состава растительных материалов. Уч. пособие / В. П. Цыпленков, А. С. Фёдоров, Т. А. Банкина, Н.Н Фёдорова., под ред. Цыпленкова, СПб.: изд-во С. – Петербургского университета, 1997. 152 с.
23. Самохвалов П. С., Плесцов В. М. Закономерности внекорневого загрязнания культур кадмием и оценка биологического действия на вегетирующие растения. – М.: 1998.- 54 с.
24. Сурин В. А., Волошин А. Е. Влияние формы нахождения металлов в почве на их миграцию в овёс / Труд V всесоюзного совещания по миграции веществ в почве и сопредельных средах. – Л.: Гидрометеоиздат, 1989. – 154 с.
25. Передерий О. Г., Мишкевич Н. В. Охрана окружающей среды на предприятиях цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1991. – 286 с.
26. Добровольский В. В. Свинец в окружающей среде / Современные проблемы биосферы. – М.: Наука, 1987. – 182 с.
27. Бабкин В. В., Завалин А. А. Физиолого-биохимические особенности аспекта действия тяжёлых металлов на растения // Химия в сельском хозяйстве. – 1995. - №5. – с.17-21.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Статистическая обработка результатов

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Почва-контроль | xi | x | xi-x | (xi-x)2 | S | V | o |
| 1. содержание гумуса | 6,47  6,48  6,54 | 6,50 | 0,03  0,02  0,04 | 0,0009  0,0004  0,0016 | 0,038 | 0,00145 |  |
| 2. жёсткость Са2+ + Мg2+ | 1,72  1,64  1,69 | 1,68 | 0,04  0,04  0,01 | 0,0016  0,0016  0,0001 | 0,040 | 0,00165 |  |
| 3. определение суммы поглощенных оснований | 46,7  44,3  47,0 | 46,0 | 0,7  1,7  1,0 | 0,49  2,89  1,00 | 1,48 | 2,19 |  |
| 4.гидролитическая кислотность | 0,26  0,28  0,27 | 0,27 | 0,01  0,01  0,00 | 0,0001  0,0001  0,00 | 0,01 | 0,0001 |  |
| 5. обменная кислотность | 0,02  0,01  0,01 | 0,01 | 0,01  0,00  0,00 | 0,0001  0,00  0,00 | 0,0070 | 0,00005 |  |

Таблица 2

Содержание валовых и подвижных форм Pb (II)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| система | xi | x | xi-x | S | V | **o** |
| **Валовое содержание (5 н. HNO3)** | | | | | | |
| почва-фон | 8,72  8,68  8,68 | 8,69 | 0,03  0,01  0,01 | 0,023 | 0,00055 |  |
| почва +  Pb 2+ | 0,184  0,180  0,179 | 0,181 | 0,03  0,01  0,02 | 0,026 | 0,0007 |  |
| почва + Pb2++ СН3СOONa | 1,556  1,550  1,555 | 1,554 | 0,02  0,04  0,01 | 0,032 | 0,00105 |  |
| почва + Pb2++ биогумус | 0,386  0,386  0,385 | 0,386 | 0,00  0,00  0,01 | 0,007 | 0,00005 |  |
| почва + Pb2++известь | 0,321  0,318  0,323 | 0,320 | 0,01  0,02  0,03 | 0,026 | 0,0007 |  |
| **Подвижные формы (1 н. СН3СООNН4)** | | | | | | |
| почва-фон | 2,88  2,93  2,91 | 2,91 | 0,03  0,03  0,00 | 0,03 | 0,0009 |  |
| почва +  Pb 2+ | 0,094  0,098  0,099 | 0,097 | 0,03  0,01  0,02 | 0,026 | 0,0007 |  |
| почва + Pb2++ СН3СOONa | 0,782  0,784  0,778 | 0,780 | 0,02  0,04  0,02 | 0,034 | 0,012 |  |
| почва + Pb2++ биогумус | 0,075  0,077  0,078 | 0,077 | 0,02  0,00  0,01 | 0,016 | 0,00025 |  |
| почва + Pb2++известь | 0,145  0,148  0,142 | 0,146 | 0,01  0,02  0,04 | 0,032 | 0,00105 |  |

Таблица 3

Содержание валовых и подвижных форм Сd (II)

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| система | xi | x | xi-x | S | V | o |
| Валовое содержание (5 н. HNO3) | | | | | | |
| почва-фон | 0,319  0,326  0,323 | 0,323 | 0,004  0,003  0,00 | 0,004 | 0,0000125 |  |
| почва +  Pb 2+ | 33,402  33,428  33,384 | 33,404 | 0,002  0,024  0,02 | 0,022 | 0,00049 |  |
| почва + Pb2++ СН3СOONa | 15,648  15,654  15,652 | 15,650 | 0,002  0,004  0,002 | 0,003 | 0,000012 |  |
| почва + Pb2++ биогумус | 29,641  29,644  29,647 | 29,645 | 0,004  0,001  0,002 | 0,003 | 0,0000105 |  |
| почва + Pb2++известь | 22,034  22,031  22,037 | 22,034 | 0,00  0,003  0,003 | 0,003 | 0,000009 |  |
| Подвижные формы (1 н. СН3СООNН4) | | | | | | |
| почва-фон | 0,072  0,082  0,079 | 0,079 | 0,007  0,003  0,00 | 0,005 | 0,000029 |  |
| почва +  Pb 2+ | 25,127  25,128  25,127 | 25,128 | 0,001  0,00  0,001 | 0,001 | 0,000001 |  |
| почва + Pb2++ СН3СOONa | 5,984  5,981  5,983 | 5,983 | 0,01  0,02  0,00 | 0,002 | 0,0000025 |  |
| почва + Pb2++ биогумус | 8,309  8,308  8,309 | 8,309 | 0,00  0,00  0,011 | 0,001 | 0,0000005 |  |
| почва + Pb2++известь | 7,868  7,869  7,8060 | 7,864 | 0,004  0,005  0,004 | 0,005 | 0,0000285 |  |