

Ю.В. Алексеев

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

В ПОЧВАХ
И РАСТЕНИЯХ

40.4
А47
00089542

Sn Cs Ba W La In

f Pt Au Pb Ag Cd

Ю.В. Алексеев

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

В ПОЧВАХ
И РАСТЕНИЯХ



Ленинград
ВО «Агропромиздат»
Ленинградское отделение,
1987

Рецензенты: доцент кафедры агрохимии ЛГУ им. А. А. Жданова канд. биол. наук *А. С. Федоров*, ст. науч. сотрудник отдела агрохимии СЗНПО «Белогорка» канд. с.-х. наук *З. П. Небольсина*

Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях.— Л.: Агропромиздат. Ленингр. отд-ние, 1987.— 142 с.

Приведены сведения о влиянии тяжелых металлов на почву, количество и качество растениеводческой продукции, даны методы определения их фитотоксичности и указаны предельно допустимые количества, способы снижения отрицательного действия больших концентраций металлов на растения. Описано поведение металлов в системе почва—растение в зависимости от физико-химических свойств почвы, видовых и сортовых особенностей растений.

Особое место отведено вопросам организации контроля за содержанием тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственного использования.

Для научных работников — агрохимиков, почвоведов.

Библиогр. 72 назв. Ил. 7. Табл. 77.

Введение

Современная геохимическая наука поднимает вопрос об огромном влиянии человеческой деятельности на миграцию и перераспределение химических элементов в биосфере. Эта деятельность сопоставима с геологическими вековыми процессами, происходящими на планете. Особенно ярко она проявилась после того, как человек овладел атомной энергией. Были получены радионуклиды, которые в естественном состоянии на планете давно исчезли из-за сравнительно небольших периодов полураспада, синтезированы новые заурановые элементы, созданы сложные химические соединения органической природы, ранее не возникавшие спонтанным путем. Академик В. И. Вернадский (1940), рассматривая с геохимических позиций термин «ноосфера», писал: «Это биосфера, химически резко меняющаяся человеком сознательно и, главным образом, бессознательно...».

В результате хозяйственной деятельности человека происходит загрязнение окружающей среды различными химическими средствами интенсификации сельскохозяйственного производства, твердыми, жидкими и газообразными отходами промышленности, органическими отходами животноводческих ферм, комплексов и крупных городов, детергентами, искусственными долгоживущими продуктами ядерного деления, продуктами сгорания топлива и т. д.

Химическое воздействие человека на биосферу в современном мире носит глобальный характер. Так, известно пагубное влияние промышленности среднеевропейских стран на растительный и животный мир Скандинавии. В Швеции и Норвегии выпадают дожди, содержащие серную кислоту, образующуюся в результате взаимодействия выделяющихся в промышленных районах ФРГ и Франции сернистых газов с атмосферной влагой. Анализ льда в Гренландии показал, что в нем содержится свинец. Причем время его появления там совпало с временем бурного развития автомобильного транспорта. В организме пингвинов, постоянно обитающих в Антарктиде, был обнаружен ДДТ, широко применявшийся в сель-

ском хозяйстве высокоразвитых стран для борьбы с вредными насекомыми. Следовательно, среда, в которой мы обитаем, постоянно химически изменяется в результате хозяйственной деятельности человека. Изменения в основном носят пролонгированный характер и обнаруживаются с помощью современных высокочувствительных приборов, таких, как атомные абсорбционные спектрофотометры, газовые хроматографы, радиометрические установки с полупроводниковыми детекторами и другие средства анализа, позволяющие уловить возникающие изменения в начальный период и принять соответствующие защитные меры.

В последнее время в специальной научной и сельскохозяйственной литературе появился термин «тяжелые металлы», который сразу же приобрел негативное звучание. С этим термином связано представление о чем-то токсичном, опасном для живых организмов: будь то животные или растения. Тяжелые металлы — группа химических элементов, имеющих плотность более 5 г/см^3 . Этот термин заимствован из технической литературы, где металлы классифицируются на легкие и тяжелые. Для биологической классификации правильнее руководствоваться не плотностью, а атомной массой, т. е. относить к тяжелым все металлы с относительной атомной массой более 40 (табл. 1).

Представление об обязательной токсичности тяжелых металлов является заблуждением, так как в эту же группу попадают медь, цинк, молибден, кобальт, марганец, железо, т. е. те элементы, большое позитивное биологическое значение которых давно обнаружено и доказано. Некоторые из них в сельском хозяйстве получили название микроэлементов, что было связано не с их величиной, а с теми концентрациями, в которых они необходимы живым организмам. Следовательно, микроэлементы и тяжелые металлы — понятия, относящиеся к одним и тем же элементам, но используемые в разных значениях, характеризующих, скорее всего, их концентрацию в почве, удобрениях и продукции растениеводства и животноводства. Справедливо использовать термин «тяжелый металл», когда речь идет об опасных для животных организмов концентрациях элемента с относительной атомной массой более 40 и говорить о нем же как о микроэлементе в том случае, когда он находится в почве, растении, организме животных и человека в нетоксичных концентрациях или используется в малых количествах как удобрение или минеральная добавка к корму для улучшения условий роста, развития растений и животных.

Однако имеется группа металлов, за которыми закрепилось только одно негативное понятие — «тяжелые» в смысле «токсичные». Эта группа включает ртуть, кадмий и свинец. По общему мнению, их считают наиболее вероятными и опасными загрязните-

1. Плотность металлов, г/см³

Период														
2	Li 0,53	Be 1,85												
3	Na 0,97	Mg 1,74	Al 2,7											
4	K 0,86	Ca 1,54	Sc 3,02	Ti 4,57	V 6,11	Cr 7,2	Mn 7,44	Fe 7,87	Co 8,79	Ni 8,9	Cu 8,96	Zn 7,1	Ga 5,9	
5	Rb 1,53	Sr 2,63	Y 4,47	Zr 6,5	Nb 8,57	Mo 10,2	Tc 11,5	Ru 12,4	Rh 12,44	Pd 12,02	Ag 10,5	Cd 8,65	In 7,31	Sn 7,29
6	Cs 1,87	Ba 3,76	La 6,16	Hf 13,98	Ta 16,69	W 19,3	Re 21,04	Os 22,5	Ir 22,4	Pt 21,45	Au 19,32	Hg 13,55	Tl 11,9	Pb 11,34
7	Fr —	Ra 5,0	Ac 10,1											

Примечание. Полужирным выделены металлы, имеющие относительную атомную массу более 40 и относящиеся к категории тяжелых; цифры показывают плотность металлов. Алюминий не попадает в группу тяжелых металлов по относительной атомной массе, но обладает заметной фитотоксичностью.

лями окружающей среды, так как эти металлы широко используются в промышленности и на транспорте.

Необходимо отметить, что эволюция человеческого общества была тесно связана с технологией получения и обработки металлов. Недаром социологи в истории человечества выделяют бронзовый век, железный век как этапы развития общества. Время, в которое мы живем, часто называют атомным веком или веком электроники. Справедливо было бы назвать его полиметаллическим веком, так как и атомная энергетика, и электроника связаны со множеством различных металлов и их сплавов.

Естественно, что, добывая, обрабатывая и очищая металлы от примесей, человек не только дает им новую жизнь, но и способствует их интенсивному рассеиванию в среде обитания. Металлы поступают в атмосферу в составе газообразных выделений и дымов, а также в виде техногенной пыли; они попадают со сточными водами в водоемы, а из воды и атмосферы переходят в почву, где миграционные процессы их существенно замедляются. Почва, обладая ярко выраженной катионной поглотительной способностью, очень хорошо удерживает положительно заряженные ионы металлов. Поэтому постоянное поступление их даже в малых количествах в течение продолжительного времени способно привести к существенному накоплению металлов в почве.

В культурном ландшафте наибольшее распространение имеют цинк, свинец, ртуть, кадмий, хром. Набор металлов, поступающих в ландшафт, зависит прежде всего от характера человеческой деятельности в данном регионе. Так, при сильном развитии автомобильного транспорта и при наличии густой сети автомобильных дорог справедливо ожидать обогащения ландшафта свинцом, поступающим в окружающую среду с отработанными газами двигателей внутреннего сгорания. Поступление в ландшафт кадмия может быть связано с широким использованием в сельском хозяйстве фосфатов, содержащих этот элемент в виде примеси (такое явление наблюдается в США, где местные сырьевые источники фосфатов содержат кадмий в заметном количестве в виде естественной примеси), а также при развитии электронной и лакокрасочной промышленности, широко применяющих соединения данного металла.

Ртуть в культурном ландшафте оказывается в результате использования ее соединений в качестве фунгицидов в сельском хозяйстве и при производстве целлюлозы на целлюлозно-бумажных предприятиях, откуда она может попадать в окружающую среду со сточными водами и твердыми отходами при очистке сточных вод. Не исключено попадание ртути в почву с компостами из бы-

тового мусора, где она оказывается, в свою очередь, из использованных люминесцентных ламп.

Заметные количества хрома могут обнаружиться в ландшафте в результате применения в качестве удобрений осадков сточных вод канализации городов с развитой часовой, кожевенной и тяжелой промышленностью, а также при известковании почв шлаками металлургических производств, содержащих хром.

Обогащение ландшафта цинком может произойти при систематическом использовании в качестве органических удобрений осадков сточных вод городов, а также при сжигании на полях отходов резины, в состав которой он входит как элемент, улучшающий вулканизацию.

Уран, торий, радий могут поступать в растения из почвы за счет фосфорных минеральных удобрений, а также из атмосферы в местах, где в больших количествах сжигается каменный уголь, содержащий эти элементы.

Стабильный стронций поступает в ландшафт с простым суперфосфатом и фосфогипсом, полученными из апатитов.

Заметное загрязнение среды медью наблюдается в местах интенсивного виноградарства, где этот элемент широко используют для борьбы с заболеваниями винограда.

В ландшафтах, практически не затронутых хозяйственной деятельностью, содержание тяжелых металлов незначительное. Так, кларк кадмия в литосфере составляет $1,3 \cdot 10^{-5}\%$, или 0,13 мг/кг, для ртути он равен $8,3 \cdot 10^{-6}\%$, или 0,083 мг/кг, а для свинца — $1,6 \cdot 10^{-3}\%$, или 16 мг/кг. Среднее содержание этих элементов в золе растений от $n \cdot 10^{-4}$ до $n \cdot 10^{-6}\%$. Первая цифра относится к кадмию и свинцу, вторая — к ртути.

В ландшафте кадмий является редким рассеянным 2-валентным элементом. Для него характерна миграция в горячих подземных водах вместе с цинком и другими халькофильными элементами*. Кадмий сопутствует цинку и часто обнаруживается вместе с ним, образует многочисленные основные, двойные и комплексные соединения. В незагрязненных почвах он содержится в количествах, равных десятым долям миллиграмма на килограмм.

Ртуть относится к весьма редким элементам и в природе мигрирует преимущественно в газообразном состоянии и в водных растворах. В ландшафте в основном рассеивается и лишь в незначительном количестве может сорбироваться глинами и илами. В чистых почвах ее содержание составляет сотые доли миллиграмма на килограмм, а в почвах интенсивного хозяйственного использования достигает целых миллиграммов.

* Химические элементы сульфидных руд: S, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po.

2. Валовое содержание тяжелых металлов и мышьяка в почвах, мг на 1 кг сухой массы (Bowen H. J. M., 1966)

Металл	Среднее содержание	Возможный диапазон колебания содержания	Металл	Среднее содержание	Возможный диапазон колебания содержания
Серебро	0,1	0,01—5	Никель	40	10—1000
Мышьяк	6,0	0,1—40	Свинец	10	2—200
Барий	500	100—3000	Радий	$8 \cdot 10^{-7}$	$(3—20) \cdot 10^{-7}$
Кадмий	0,06	0,01—0,7	Олово	10	2—200
Кобальт	8,0	1,0—40	Торий	5	0,1—12
Хром	100	5,0—3000	Титан	5000	1000—10000
Медь	20	2—100	Уран	1	0,9—9,0
Железо	38000	7000—550000	Ванадий	100	20—500
Ртуть	0,03	0,01—0,3	Иттрий	50	25—250
Лантан	30	1—5000	Цинк	50	10—300
Марганец	850	100—4000	Цирконий	300	60—2000
Молибден	2,0	0,2—5	Стронций	300	50—1000

Свинец является наиболее распространенным элементом. В ландшафте он преимущественно мигрирует в бикарбонатной форме, а также в органических комплексах. Он легко адсорбируется глинами, и в них его содержание повышено. В условиях промывного типа водного режима (в таежных и других ландшафтах влажного климата) наблюдается некоторая подвижность свинца. Однако он вымывается слабее, чем кадмий, цинк и медь.

Знание природных концентраций тяжелых металлов в почвах (табл. 2) и растениях дает возможность судить о состоянии чистоты или загрязненности и принимать соответствующие меры, направленные на сохранение почвенного плодородия и гигиенического качества растениеводческой продукции. В. П. Цемко с соавторами (1980) предлагает следующую группировку почв по степени загрязнения: к слабо загрязненным относятся почвы с содержанием элемента от 2 до 10 кларков; к средне — от 10 до 30 кларков; к сильно — свыше 30 кларков.

Сравнение нарушений, возникающих у растений в условиях химически измененной окружающей среды, с нормальными растениями, произрастающими в условиях фонового содержания тяжелых металлов, раскрывает характер последствий таких изменений.

Загрязнение тяжелыми металлами атмосферы, почвы и воды в культурных ландшафтах вызывает тревогу не только потому, что оно может заметно снизить продуктивность растений (в первую очередь сельскохозяйственных, необходимых для питания человека и кормления сельскохозяйственных животных), нарушить естественно сложившиеся фитоценозы, вызвать при определенных

условиях угрозу серьезной деструкции ассимиляционного потенциала фитомассы, привести к нарушению нормальных процессов органогенеза — к появлению специфических тератологических изменений, возникающих у растений из различных систематических групп (Скарлыгина-Уфимцева М. Д., 1978, 1979, 1980), но и потому, что оно неизбежно ухудшает гигиеническое качество среды обитания человека, включая и гигиеническое качество продуктов сельского хозяйства. В золе растений возрастает содержание радионуклидов, тяжелых металлов, а зольный состав растений должен рассматриваться как один из существенных показателей качества, так как при безупречном биохимическом составе, заслуживающем самой высокой оценки по питательности, растение может быть признано опасным для здоровья сельскохозяйственных животных или человека, если в золе его будут содержаться недопустимые количества радия, полония, свинца, стронция, кобальта, ртути, кадмия и других тяжелых металлов. Дело усугубляется тем, что высшие растения без каких-либо признаков отравления и патологических изменений могут содержать опасные для животных и человека концентрации тяжелых металлов.

Об огромном гигиеническом значении минеральных веществ, входящих в состав растений, говорят случаи эндемических заболеваний, возникающих в условиях остро выраженного недостатка или избытка в геохимическом круговороте веществ какого-либо биологически значимого элемента или ряда элементов. Характер проявления эндемий может быть различным: от острого, когда наблюдаются массовые заболевания, до очень слабого проявления, когда заболеваниям подвержены отдельные особи, наиболее чувствительные к неблагоприятным условиям.

В природе выявлены естественные провинции, бедные иодом, фтором, кобальтом, молибденом и другими элементами. Недостаток их вызывает заболевания людей, животных или растений. Имеются также провинции с повышенным содержанием таких элементов, как стронций, селен, мышьяк, кобальт, молибден и др. Животные и растительные организмы в таких провинциях подвержены специфическим заболеваниям, вызванным избытком этих элементов.

«Металлический пресс» на биосферу, обусловленный хозяйственной деятельностью человека, может вызвать техногенные геохимические аномалии, размеры которых будут постоянно увеличиваться по мере того, как будут возрастать масштабы и интенсивность хозяйственной деятельности людей. Наша задача состоит в изучении возникающей ситуации и в умении противодействовать негативному развитию процесса загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Для этого необходимо знать

потенциальную опасность различных металлов, закономерности их поведения в системе почва—растение, характер и интенсивность включения их в пищевые цепи.

В нашей стране в настоящее время создана общегосударственная служба наблюдения и контроля за состоянием загрязнения природной среды. Работы, связанные с организацией контроля загрязнения почв, в рамках этой службы включают наблюдения на локальном и, частично, глобальном уровнях.

Необходимо отметить, что при осуществлении мониторинга загрязнения почв тяжелыми металлами на глобальном и региональном уровнях возникает трудность в определении тенденции изменения этого загрязнения во времени, так как естественное содержание некоторых из них в почвах достаточно велико. Поэтому наблюдения за поступлением металлов в почву на глобальном уровне строят путем сочетания периодических пространственных съемок загрязнения почв с систематическим определением величины атмосферных выпадений.

На первом этапе мониторинга ставится задача определения существующего уровня содержания токсичных веществ в объектах окружающей среды. Второй этап состоит в разработке простых и достаточно надежных прогностических моделей поведения загрязняющих веществ в указанных объектах с целью прогнозов уровней загрязнений. Третий этап включает научно обоснованное нормирование загрязнений для предотвращения их негативного действия на биосферу.

ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВУ

Поступление тяжелых металлов из атмосферы

На содержание различных элементов в почвах заметное действие оказывает атмосфера. Давно известно, что в условиях морского климата в почвах обнаруживаются элементы, переносимые атмосферой из морской воды, например иод. Заметное действие на окружающую среду оказывают элементы, выбрасываемые в атмосферу через трубы предприятий химической, тяжелой и атомной промышленности. Причем их действие распространяется на десятки километров от источника поступления элементов в атмосферу.

Тяжелые металлы (за исключением ртути) в основном заносятся в атмосферу в составе аэрозолей, значение которых в химическом загрязнении воздуха крайне велико. В осадках, выпадающих на поверхность почвы, могут содержаться свинец, кадмий, мышьяк, ртуть, хром, никель, цинк и другие элементы. В Бельгии, например, из атмосферы в почву ежегодно поступает, г/га: свинца — 250; кадмия — 19; мышьяка — 15; кобальта — 54; цинка — 3750. Набор металлов и их содержание в аэрозолях определяются специализацией промышленных и энергетических предприятий. Основными источниками атмосферного загрязнения, связанного с деятельностью человека, являются тепловые и иные электростанции (27%), предприятия черной металлургии (24,3%), предприятия по добыче и переработке нефти (15,5%), транспорт (13,1%), предприятия цветной металлургии (10,5%), а также предприятия по добыче и изготовлению строительных материалов (8,1%). Так, предприятия тяжелой промышленности и цветной металлургии могут загрязнять атмосферный воздух соединениями меди, цинка, марганца, свинца, кобальта и других металлов. Предельно допустимые концентрации этих загрязнителей в воздухе для населенных мест и промышленных площадок приведены в табл. 3.

При сжигании угля, нефти, сланцев вместе с дымом в атмосферу поступают элементы, содержащиеся в этих видах топлива. Так, по D. J. Lisk (1972), каменный уголь содержит церий, хром,

3. Предельно допустимые концентрации * тяжелых металлов и мышьяка в атмосферном воздухе населенных мест и промышленных площадок, мг/м³

Элемент (вещество)	Населенные места		Промышленные площадки, максимально разовая	Класс опасности **
	Максимально разовая	Среднесуточная		
Ванадий (пятиокись)	—	0,002	0,03	1
Кобальт металлический	—	0,001	0,17	1
Марганец и его соединения (в пересчете на MnO ₂)	—	0,01	0,1	2
Медь (окись)	—	0,002	—	2
Мышьяк (неорганические соединения, кроме H ₃ As, в пересчете на As)	—	0,003	—	2
Никель (окись)	—	0,001	0,17	2
Ртуть металлическая	—	0,0003	0,003	1
Свинец и его соединения, кроме тетраэтилсвинца (в пересчете на Pb)	—	0,0003	0,003	1
Свинец сернистый	—	0,0017	—	1
Хром шестивалентный (в пересчете на CrO ₃)	0,0015	0,0015	—	1
Цинк (окись)	—	0,05	2	3

* ПДК утверждены Главным санитарным врачом СССР 1.08.78 за № 1892—78. Для промплощадок приведены данные из списка, приложенного к ГОСТ 12.1.0005—76.

** Вредные химические вещества делятся на четыре класса опасности: 1 — чрезвычайно опасные; 2 — высокоопасные; 3 — умеренно опасные; 4 — малоопасные.

свинец, ртуть, серебро, олово, титан, а также уран, радий и другие металлы. Заметные количества ртути могут присутствовать в нефти (0,02—30 мг/кг). Естественно, что металлы при сжигании угля и сланцев остаются в основном в золе, за исключением ртути, которая легко возгоняется. Однако часть взвешенных частиц и испарившихся металлов выносится горячим воздухом через дымовые трубы в атмосферу, и в зависимости от величины частиц оседание загрязнений на поверхность почвы происходит на разном расстоянии от источника. Так, металлы в количестве от 10 до 30% от общего выброса в атмосферу распространяются на расстояние 10 км и более от промышленного предприятия. При этом наблюдается комбинированное загрязнение растений, слагающееся из непосредственного оседания аэрозолей и пыли на поверхность листьев и корневого усвоения тяжелых металлов, накопившихся в почве в течение продолжительного времени поступления загрязнений из атмосферы.

По данным Г. А. Гармаш (1985), основное количество тяжелых металлов (более 95%) от предприятий черной и цветной металлургии поступает в почву в виде техногенной пыли. Водорастворимые соединения металлов в ней составляют десятые доли процента,

4. Поступление в почву пыли и химических элементов из атмосферы
(Гармаш Г. А., 1985)

Расстояние от предприятия	Объект исследования	Содержание, мг на 1 л или 1 кг				
		Fe	Cu	Zn	Pb	Co
Более 50 км	Снеговая вода	1,3	0,007	0,057	0,008	0,0003
	Нефильтруемый остаток снеговой воды	47100	20	1500	220	12
1 км от комбината черной металлургии	Фильтрат снеговой воды	0,010	0,007	0,016	0,002	Следы
	Снеговая вода	567,2	0,43	5,8	0,49	0,027
	Нефильтруемый остаток снеговой воды	297,0	0,22	3,0	0,25	0,014
1,2 км от цинкоплавильного завода	Фильтрат снеговой воды	0,051	0,013	0,019	0,006	0,001
	Снеговая вода	14,9	0,41	15,4	0,39	0,136
	Нефильтруемый остаток снеговой воды	47,6	1,40	49,8	1,30	0,415
	Фильтрат снеговой воды	0,004	0,007	0,92	0,012	0,002

реже их содержание достигает нескольких процентов. Причем отмечено, что в выбросах цинкоплавильного производства количество водорастворимых соединений цинка, меди, свинца и кадмия в несколько раз больше, чем в выбросах комбината черной металлургии (табл. 4).

Наиболее существенное загрязнение среды вызывают мощные тепловые станции. Например в выбросах тепловых электростанций Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса в соответствии с проектом может содержаться в год до $3-3,6 \cdot 10^2$ т микроэлементов (Израэль Ю. А. и др., 1981).

Ежегодно при сжигании угля выделяется ртути в 8700 раз, урана — в 60 раз, кадмия — в 40 раз, иттрия и циркония — в 10 раз, олова — в 3—4 раза больше, чем может быть включено в биогеохимический цикл (Глазовская М. А., 1981). По данным R. J. Lantzu и F. T. Mackensie (1979) 10% церия, кобальта, марганца, молибдена, селена, титана, железа, хрома, свинца, серебра, 50% хрома, никеля и 90% кадмия, ртути, олова, титана и цинка, загрязняющих атмосферу, выделяются в нее при сжигании каменного угля.

Согласно подсчетам А. А. Беуса (1976), за последние 10 лет только в результате потерь руд цветных металлов до их металлургической переработки на каждый квадратный километр суши поступило в среднем 20 кг свинца и по 80 кг меди и цинка.

Все возрастающий «металлический пресс» на биосферу становится, таким образом, постоянно действующим экологическим фактором. Прогрессирующее загрязнение растительного покрова тяжелыми металлами и другими химическими элементами и их соединениями, являющимися продуктами хозяйственной деятель-

ности человека, приводит к снижению экологической, экономической и эстетической ценности этого покрова (Ковальский В. В. и др., 1981). В зонах аэротехногенного загрязнения у многих растений возникает хлороз.

Заметное загрязнение атмосферного воздуха и почвы происходит за счет транспорта и прежде всего автомобильного. Д. Ж. Берина и др. (1981) провели исследования загрязнения выбросами автотранспорта снега, почвы и растений на разном удалении от полотна дорог в Латвии. Загрязнение снега было обнаружено на расстоянии до 30 м, а в отдельных случаях — и до 50 м от дороги. Масса легкорастворимых загрязнителей варьировала от 4 до 40 г/м² в месяц. Среди них обнаружены Mn, Zn, Sn, Cu, Pb, Cd, Co, Ni и Sr. По интенсивности поступления в окружающую среду металлы образуют следующий ряд: Cu, Pb, Co, Fe и Zn.

Для того чтобы выявить, вызвано ли присутствие тяжелых металлов в атмосфере естественным процессом переноса мельчайших частиц горных пород или оно обусловлено техногенными причинами, пользуются специальным коэффициентом обогащения (КО). Он представляет собой отношение концентраций двух элементов в атмосферных осадках, деленное на отношение концентраций тех же элементов в земной коре, например

$$КО = [Cd(ос.) / Si(ос.)] / [Cd(зем. к) / Si(зем. к)],$$

где Cd(ос.) — концентрация кадмия в атмосферных осадках; Si(ос.) — концентрация кремния в осадках; Cd(зем. к) — концентрация кадмия в земной коре (кларк кадмия); Si(зем. к) — концентрация кремния в земной коре (кларк кремния).

Если КО близок к единице, можно полагать с определенной уверенностью, что источником атмосферных частиц является естественное выветривание горных пород. Значение коэффициента обогащения больше единицы говорит о техногенном происхождении элемента, поступившего в атмосферу, особенно в тех случаях, когда величина КО достигает нескольких математических порядков.

Поступление в атмосферу пыли, содержащей тяжелые металлы в их естественных соединениях, характерных для тех или иных рудообразований, представляет меньшую опасность для растительного покрова, чем техногенные соединения тех же металлов, так как большинство из них более растворимо в воде, чем природные соединения.

Во время рейса исследовательского судна «Каллисто» значения КО в атмосферных осадках к юго-востоку от Японских островов были равны для кадмия 80 000, для свинца — 6250, для цинка — 800, для меди — 200 и для марганца — 40. Отсюда видно, какое

огромное влияние на загрязнение атмосферы оказывают высоко-развитые промышленные страны.

Предприятия ядерного топливного цикла выбрасывают в атмосферу радионуклиды тяжелых металлов, такие, как ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{59}Fe , ^{58}Co , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{90}Y , ^{91}Y , ^{95}Zr , ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{106}Ru . Это сравнительно короткоживущие нуклиды, равновесие которых в атмосфере и начальных звеньях пищевой цепи устанавливается в течение одного вегетационного периода. Для долгоживущих радионуклидов, таких, как ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{230}Th , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U , ^{238}Pu , ^{239}Pu и др., наблюдается постоянное увеличение кумулятивного запаса их в почвах за счет поступления из атмосферных выбросов предприятий.

Радионуклиды, образующиеся при делении ядерного топлива, попадают в атмосферу в исчезающе малых (по массе) количествах и представляют экологический интерес не своей фитотоксичностью, связанной с химическими свойствами элементов, а радиоактивностью. Поступая в течение длительного времени из атмосферы в почву и воду, они не меняют практически концентрацию элементов в этих средах, но заметно могут изменить фоновый уровень радиоактивности и характер (по виду и энергии) излучений.

Поступление тяжелых металлов в почву из минеральных удобрений

Применение минеральных удобрений направлено на повышение содержания в почве всех необходимых элементов питания растений. Земледельцы имеют дело с различными искусственными и естественными источниками данных элементов. Основное требование к ним — хорошая растворимость.

Тяжелые металлы в минеральных удобрениях являются естественными примесями, содержащимися в агрорудах. Поэтому количество их в минеральных удобрениях зависит от исходного сырья и технологии его переработки. Наиболее существенными как по набору, так и по концентрации примесей тяжелых металлов являются фосфорные удобрения, а также удобрения, получаемые с использованием экстракционной ортофосфорной кислоты (аммофосы, аммофоски, нитрофосы, нитрофоски, двойные суперфосфаты).

По данным Н. Schroeder, J. Balassa (1963), американский простой суперфосфат является источником кадмия, входящего в состав этого удобрения. Среди элементов, содержащихся в простом суперфосфате, J. Саго (1964) называет такие тяжелые металлы, как кадмий (50—170 мг/кг), хром (66—243 мг/кг), кобальт (0—90 мг/кг), медь (4—79 мг/кг), свинец (7—92 мг/кг),

никель (7—32 мг/кг), ванадий (70—180 мг/кг) и цинк (50—1430 мг/кг).

По данным университета им. М. Лютера (Галле-Виттенберг, ГДР, 1984), содержание кадмия в апатитах с Кольского полуострова 0,4—0,6 мг/кг, в полученном из них суперфосфате — 0,2—0,7 мг/кг. Следовательно, фосфорные удобрения, используемые в сельском хозяйстве нашей страны, не представляют опасности как источник загрязнения почв фитотоксичным элементом — кадмием, так как основным сырьем для их производства служат хибинские апатиты.

В Австралии ежегодно с суперфосфатом в почву поступает около 160 т кадмия. Его содержание в удобрении составляет от 38 до 42 мг/кг. Содержание кадмия в американских (США) гравийных фосфатах составляет около 13 мг/кг; в алжирских, марокканских и израильских — его около 25 мг/кг; в тунисских и западноафриканских — около 50 мг/кг. Больше всего кадмия (более чем 70 мг/кг) в сенегальском фосфате из Таиба.

Фосфорные удобрения из такого сырья содержат от 10 до 170 мг кадмия на 1 кг P_2O_5 , и в почву с ними может поступать от 0,3 до 50 г/га кадмия в год. Они могут стать источником загрязнения почв естественно-радиоактивными тяжелыми металлами, такими, как уран, торий, радий. Изучение радиоактивности фосфоритов, полученных из разных месторождений (Marsden E., 1959), показало, что наибольшее количество урана содержится в сырье из Флориды, существенное количество его имеют фосфориты из Марокко. Отечественные фосфорные удобрения, полученные из сырья разного происхождения, отличаются невысоким содержанием урана и тория (табл. 5).

Содержание ^{226}Ra в фосфорных удобрениях, определенное Институтом радиационной гигиены, показало, что во флотированном концентрате фосфатов Маарду его было $(444 \pm 55,5)$ Бк/кг*, в нитрофоске Новомосковского химического комбината — $(29,6 \pm 3,7)$ Бк/кг, в фосфоритной муке комбината «Фосфорит» — $(577,2 \pm 74,0)$ Бк/кг, в простом суперфосфате из апатита Кольского полуострова — $(33,3 \pm 3,7)$ Бк/кг и в апатитовой муке — $(33,3 \pm 3,7)$ Бк/кг.

Заметные количества ^{226}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb были обнаружены в США в фосфорных удобрениях, а также в коммерческих смесях минеральных удобрений, содержащих фосфор (табл. 6).

Если принять среднюю альфа-радиоактивность почв в их естественном состоянии равной 30 Бк/кг, то станет ясно, что многие виды минеральных удобрений, содержащих фосфор, могут способствовать обогащению земель сельскохозяйственного использова-

* Бк (беккерель) — 1 расп./с.

5. Содержание урана и тория в удобрениях, мг/кг

Удобрение	²³⁸ U	²³² Th
Аммофос:		
из фосфорита Каратау	9,5	10
из апатита	3,7	8
Диаммофос:		
из фосфорита Каратау	21,6	17
из апатита	0,11	16
Двойной суперфосфат:		
из фосфорита (Кингисепп)	17,3	11
из апатита	3,5	10
Суперфосфат:		
из апатита	1,2	32
из фосфорита Каратау	4,4	25
фосфоритная мука (Кингисепп)	35,0	14,5

6. Содержание радиоактивных примесей в минеральных удобрениях, Бк/кг (Tso T., Steffens G., Ferri E., 1968)

Удобрение	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po
Кальций фосфат	8,14 ± 0,8	4,1 ± 1,5	2,6 ± 1,5
Суперфосфат:			
из Белтсвилла	495,8 ± 2,2	—	248,6 ± 5,2
из Гринвилла	358,9 ± 12,2	301,9 ± 22,1	292,3 ± 20,0
Коммерческие смеси:			
4:8:12	650,8 ± 10,0	492,1 ± 22,2	509,1 ± 33,3
3:9:9	—	499,1 ± 27,0	468,8 ± 3,7
5:10:5	573,5 ± 11,1	518,0 ± 20,0	389,6 ± 16,6
Аммиачная селитра	0,37	1,1 ± 0,37	1,11
Сульфат калия	12,6 ± 0,7	25,5 ± 1,8	19,2 ± 3,7

ния тяжелыми металлами, обладающими естественной радиоактивностью.

Известно, что в некоторых штатах США концентрация урана-238 в почвах за 80 лет применения фосфорных удобрений увеличилась в 2 раза (Menzel R. J., 1968). Подобное явление наблюдается и в ФРГ, где на окультуренных почвах содержание естественно-радиоактивных элементов (урана и радия) на 6—9% выше, чем на неокulturенных (Мель И., 1979).

Определенный интерес как источник загрязнения почв радием представляют удобрения, содержащие фосфор, для производства которых были использованы фосфаты, богатые ураном, после извлечения этого элемента из фосфатоносной породы для нужд ядерной промышленности.

Особого внимания заслуживает поступление в почву стабильного стронция в составе простого суперфосфата. Среднее его со-

держание в хибинском апатите 2,0%. Стронций является химическим аналогом кальция, поэтому освободиться от него при производстве удобрений сравнительно трудно. Апатит, используемый для производства фосфорных удобрений, кроме стронция, может содержать в виде примесей редкоземельные элементы (лантаниды).

Поступление тяжелых металлов в почву с пестицидами

Пестициды представлены различными химическими соединениями, преимущественно органическими, некоторые из них являются органоминеральными или чисто минеральными веществами. Отдельные пестициды содержат в своем составе тяжелые металлы такие, как ртуть, цинк, медь, железо.

Из фунгицидов, содержащих наиболее токсичный металл, следует назвать гранозан, применяемый для протравливания семян. Химическая формула гранозана C_2H_5HgCl . Из нее видно, что 75,6% массы этого соединения представлено ртутью. В сельском хозяйстве используют 2%-й dust. Следовательно, при норме расхода препарата при протравливании зерна 1,5—2 кг/т на гектар пашни с протравленными гранозаном семенами попадает от 3 до 6 г ртути. К ртутьорганическим соединениям относятся также меркурбензол и меркургексан.

В связи с тем, что ртутьсодержащие препараты (за исключением протравителей семян) в настоящее время не используются в сельском хозяйстве, загрязнение растений ртутью в результате поглощения ее из почвы перестало быть проблемой. Однако широкое применение в прошлом ртутьсодержащих препаратов на плантациях плодовых культур привело к существенному загрязнению почв. Растения, выращиваемые на таких почвах, могут загрязняться ртутью корневым путем (табл. 7).

Расход пестицидов при проведении защитных мероприятий небольшой, поэтому они не представляют серьезной опасности как источник загрязнения почв тяжелыми металлами, особенно такими, как цинк и железо. Основное внимание привлекают только органоминеральные соединения ртути, так как этот металл в почве сельскохозяйственного использования попадает преимущественно в составе пестицидов, некоторых видов компостов из бытового мусора и осадков сточных вод целлюлозно-бумажных комбинатов, где ртутьсодержащие соединения используются для обработки целлюлозы с целью защиты ее от грибов.

Фунгициды могут содержать медь и цинк. К таким соединениям относятся: трихлорфенолят меди $(C_6H_2Cl_3O)_2Cu$, купрозан

7. Поступление ртути из почвы в разные сельскохозяйственные культуры, мг/кг сухого вещества

Культура и ее анализируемая часть	Контроль	Почва, загрязненная ртутью	Культура и ее анализируемая часть	Контроль	Почва, загрязненная ртутью
Данные А. Maclean, 1974			Томат:		
Овес:			плоды	0,034	0,037
зерно	0,113	0,163	листья	0,139	0,145
солома	0,197	0,243	Данные М. John *, 1972		
Соя:			Шпинат:		
зерно	0,074	0,076	листья	0,094	0,339
листья	0,250	0,444	корни	0,095	1,022
Тимофеевка	0,143	0,158	Цветная капуста:		
Люцерна	0,160	0,151	листья	0,079	0,068
Кукуруза, зерно	Не обнаружено	0,048	корни	0,019	0,197
Салат-латук	0,111	0,176	Горох:		
Табак:			зерно	0,001	0,002
стебель	Не обнаружено	Не обнаружено	солома	0,110	0,187
листья	0,088	0,106	корни	0,011	0,167
Морковь:			Пшеница:		
корнеплоды	0,086	0,180	зерно	0,009	0,113
листья	0,193	0,211	листья	0,176	0,193
Картофель:			солома	0,011	0,008
клубни	0,047	0,055	корни	0,151	0,157
листья	0,364	0,442	Редис:		
			листья	0,237	0,218
			корнеплоды	0,013	0,026

* В почву внесена ртуть в количестве 4 мг на 1 кг в виде HgCl₂.

(37,5% хлорокиси меди и 15% цинеба), медный купорос CuSO₄·5H₂O, хлорокись меди 3Cu(OH)₂·CuCl₂·H₂O, цинеб C₄H₆N₂S₄Zn, цирам C₆H₁₂N₂S₄Zn. Для борьбы с грызунами используют фосфид цинка ZnP₂.

Существенное количество меди используется для защиты виноградников и в теплицах. Постоянное применение препаратов, содержащих медь, часто приводит к накоплению ее в почве в токсичных для растений концентрациях, что способствует ухудшению роста растений и вызывает хлороз. Во Флориде, например, медь оказывала негативное действие на цитрусовые, когда ее содержание в верхнем слое почвы достигало 150—250 мг/кг при pH почвы 5 и ниже. Во Франции аналогичное явление наблюдалось на ряде культур, росших на кислых почвах, занятых ранее виноградниками, которые длительное время обрабатывались бордоской жидкостью.

Поступление тяжелых металлов в почву с осадками сточных вод, сточными водами и бытовым мусором

Очистка сточных вод канализации крупных городов и районных центров с развитой промышленностью дает большое количество осадка, состоящего из органического вещества с различными минеральными включениями. Органическое вещество коммунальных стоков обладает способностью поглощать из воды катионы солей тяжелых металлов. Поэтому в процессе канализационного транспорта жидкие промышленные стоки, перемешиваясь с коммунальным стоком, в значительной степени очищаются от солей металлов.

На очистных станциях нерастворимые составляющие сточных вод отделяются в специальных отстойниках, а вода поступает в аэротенки, где происходит ее биологическая очистка в аэробных условиях с помощью специальной микрофлоры, которая использует в значительной степени для своей жизнедеятельности растворенное в воде органическое вещество и биогенные элементы. При этом биомасса микроорганизмов увеличивается, что вызывает необходимость постоянно удалять из аэротенков ее излишки, так называемый активный ил.

Часть тяжелых металлов, находящихся в воде, поступающей в аэротенки после первичных отстойников, переходит в органическое вещество активного ила и удаляется вместе с ним. Активный ил и осадок первичных отстойников могут смешиваться и поступать в таком виде на обезвоживание с помощью центрифуг или естественным путем на площадках фильтрации.

Таким образом значительная часть тяжелых металлов из сточных вод удаляется вместе с органическим веществом стока и биомассой микроорганизмов активного ила. После очистки сточных вод образуется большое количество органического вещества, содержащего богатейшую микрофлору, включающую и патогенные микроорганизмы. Это вещество начинает быстро разлагаться с выделением неприятных запахов. Оно представляет большую угрозу окружающей среде и требует немедленного принятия мер по обеззараживанию и удалению. Наиболее разумным, на первый взгляд, является использование осадков сточных вод в качестве органического удобрения, так как они содержат большое количество азота и фосфора. Причем, по содержанию фосфора осадки сточных вод часто превосходят навоз сельскохозяйственных животных (табл. 8).

Однако безоговорочному использованию осадков сточных вод в качестве органических удобрений препятствует значительное со-

8. Содержание основных биогенных элементов в осадках сточных вод и навозе, % на 1 кг сухого вещества

Вид удобрения	Зольность	N	P	K	Ca
Осадки сточных вод	25—71	1,34—4,61	0,62—1,94	0,17—0,53	0,54—2,0
Навоз крупного рогатого скота	—	1,55—3,75	0,24—1,42	0,78—3,10	—

держание в них солей тяжелых металлов. Из табл. 9 видно, что колебания концентраций тех или иных металлов в веществе осадков имеют большую амплитуду, которая зависит не только от расположения очистных сооружений и характера промышленных стоков, поступающих на данный объект, но и от времени года, так как состав сточных вод подвержен сезонным изменениям.

Иногда сточные воды без специальной биологической и химической очистки поступают на поля орошения, где происходит их

9. Содержание тяжелых металлов в осадках коммунальных сточных вод (Page A. L., 1974; Sommers L. E., 1977)

Металл, автор	Вид осадка	Число проб	Содержание, мг/кг сухой массы		
			Колебания	Медиана	Среднее
Марганец:					
L. E. Sommers	Анаэробный	81	58—7100	280	400
	Аэробный	38	55—1120	340	420
	Другие	24	18—1840	118	250
	Все	143	18—7100	260	380
A. L. Page		300	60—3900	500	—
Кобальт:					
L. E. Sommers	Анаэробный	4	3—18	7	8,8
	Аэробный	—	—	—	—
	Другие	9	1—11	4,0	4,3
	Все	13	1—18	4,0	5,3
A. L. Page		300	2—260	10	—
Молибден:					
L. E. Sommers	Анаэробный	3	30—30	30	30
	Аэробный	9	24—30	30	29
	Другие	17	5—39	30	27
	Все	29	5—39	30	28
A. L. Page		300	2—1000	5	—
Ртуть:					
L. E. Sommers	Анаэробный	35	0,5—10600	5	1100
	Аэробный	20	1—22	5	7
	Другие	23	2—5300	3	810
	Все	78	0,5—10600	5	733
A. L. Page		300	0,1—50	5	—
Барий, A. L. Page		300	40—4000	1000	—

Металл. автор	Вид осадка	Число проб	Содержание, мг/кг сухой массы		
			Колебания	Медиа	Среднее
Свинец:					
L. E. Sommers	Анаэробный	98	58—19730	540	1640
	Аэробный	57	13—15000	300	720
	Другие	37	72—12400	620	1630
	Все	189	13—19700	500	1360
A. L. Page	—	300	15—26000	500	—
Цинк:					
L. E. Sommers	Анаэробный	108	108—27800	1890	3380
	Аэробный	58	108—14900	1800	2170
	Другие	42	101—15100	1100	2140
	Все	208	101—27800	1740	2790
A. L. Page	—	300	72—49000	2000	—
Медь:					
L. E. Sommers	Анаэробный	108	85—10000	1000	1420
	Аэробный	58	85—2900	970	940
	Другие	39	84—10400	390	1020
	Все	205	84—10400	850	1210
A. L. Page	—	300	52—11700	500	—
Никель:					
L. E. Sommers	Анаэробный	85	2—3520	85	400
	Аэробный	46	2—1700	31	150
	Другие	34	15—2800	118	360
	Все	165	2—3520	82	320
A. L. Page	—	300	10—5300	50	—
Кадмий:					
L. E. Sommers	Анаэробный	98	3—3410	16	106
	Аэробный	57	5—2170	16	135
	Другие	34	4—520	14	70
	Все	189	3—3410	16	110
A. L. Page	—	300	1—1500	10	—
Хром:					
L. E. Sommers	Анаэробный	94	24—28850	1350	2070
	Аэробный	53	10—13600	260	1270
	Другие	33	22—99000	640	6390
	Все	130	10—99000	890	2620
A. L. Page	—	300	20—41000	200	—
Серебро, A. L. Page	—	300	5—150	10	—
Олово, A. L. Page	—	300	40—700	100	—

фильтрация через почву и постепенное естественное обеззараживание. В этом случае все загрязнения, содержащиеся в воде, поступают в почву и ведут к постоянному ее обогащению металлами. Чтобы пролонгировать процесс использования почвы в качестве обеззараживающего фильтра, к сточным водам предъявляют особые требования, устанавливая для них допустимые количества металлов в мг на 1 л стока (табл. 10).

10. Сравнение количеств токсичных металлов, разрешенное для ирригационных вод в США, и типичный состав сточной воды, используемой для орошения

Элемент	Ирригационная вода (стандарт, 1972)		Типичный сток	
	Концентрация, мг/л	Количество, кг/га в год	Концентрация, мг/л	Количество, кг/га в год
Cd	0,01	0,02	0,005	0,01
Cu	0,20	4,00	0,10	2,00
Ni	0,20	4,00	0,02	0,40
Pb	5,00	100,00	0,05	1,00
Zn	2,00	40,00	0,15	3,00

11. Требования к содержанию металлов в осадках сточных вод, используемых для удобрения, мг/кг сухого вещества

Страна	Не больше								
	Co	Ni	As	Cu	Zn	Pb	Cr	Cd	Hg
США	—	150	—	750	1500	500	500	50	—
Франция	20	100	—	1500	3000	300	200	15	8
ФРГ	—	200	—	1200	3000	1200	1200	20	20
Австрия	—	—	100	500	2000	100	—	—	10
Верхняя Австрия	—	100	—	500	2000	500	500	10	10
Нидерланды	—	50	—	500	2000	500	500	10	10
Швейцария	100	200	—	100	3000	1000	1000	30	10

Примечание. Предлагают запретить использование осадка, содержащего 25 мг Cd на 1 кг сухого вещества, под табак, овощи, зелень, непосредственно идущую в пищу человека.

Для того чтобы как-то нормировать поступление тяжелых металлов в почву с осадками сточных вод, во многих странах устанавливают ограничения на их содержание (табл. 11).

Исследования (El-Bassam N., 1982), направленные на выявление накопления металлов в районе, подвергавшемся орошению сточными водами примерно в течение 80 лет, показали, что концентрация хрома, ртути, цинка лежит выше ориентировочных пороговых значений. Кроме того, установлены относительно высокие величины накопления сурьмы, бария, свинца, брома, кадмия, церия, железа, гафния, меди, лантана, неодима, никеля, серебра, тория и урана. Остальные металлы накапливались в незначительных или средних количествах. Анализ почвы показал на передвижение вниз большинства элементов и прежде всего сурьмы, неодима, никеля, селена, тербия и цинка (табл. 12).

В пробах из одного почвенного профиля из предгорьев Гарца (ФРГ) обнаружен цинк в концентрации до 9500 мг/кг почвы, кадмий — 31 мг/кг, свинец — 1900 мг/кг, медь — 1000 мг/кг.

12. Концентрация металлов, мг/кг, в почвенных пробах из земельного хозяйства, расположенного в районс полей орошения в Брауншвейге (El-Bassam N., 1982)

Элемент	Глубина взятия образца, см									
	Контроль					Поля орошения				
	0-28	28-74	74-104	104-134	137	0-24	24-44	44-90	90-153	153-180
Sb	0,59	0,23	0,29	0,24	0,30	2,31	0,64	0,42	0,50	0,53
As	6,2	5,0	5,5	6,5	1,4	8,7	7,7	7,7	6,8	5,9
Ba	285,4	233,7	241,8	273,9	255,7	571,4	283,3	273,7	251,8	204,0
Pb	4,32	4,92	4,97	4,86	5,38	69,2	5,56	7,86	5,34	5,85
Br	0,48	0,73	0,52	0,73	0,44	1,86	0,53	1,27	0,41	0,35
Cd	0,084	0,011	0,012	0,011	0,006	2,7	0,276	0,047	0,033	0,076
Cs	1,28	0,77	0,91	1,1	0,75	1,64	1,16	1,09	1,06	0,92
Ce	10,8	8,8	16,3	15,1	12,1	30,7	25,1	11,6	9,8	10,1
Cr	37,7	22,5	16,9	26,2	23,1	202,2	51,6	39,5	48,8	17,8
Fe	6304	4447	5244	6240	2358	11651	8440	6871	7658	6286
Hf	3,76	3,16	3,01	5,11	5,76	14,7	8,1	5,79	6,4	2,61
Co	2,02	1,81	1,67	2,51	0,7	3,56	2,34	2,41	2,09	2,30
Cu	7,2	1,65	1,65	2,00	0,88	68,5	9,75	2,68	5,0	4,9
La	5,0	3,5	11,5	5,6	5,8	14,3	11,1	5,4	5,3	5,6
Ni	10,54	7,78	7,42	10,79	4,00	31,70	16,4	6,55	21,9	10,75
Hg	0,11	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,15	<0,1	<0,1	0,1	0,1
Rb	43,5	35,4	42,7	44,1	34,6	57,1	48,7	41,4	43,9	21,6
Ag	<1	<1	<1	<1	<1	5,1	<1	<1	<1	<1
Th	1,7	1,39	2,37	2,31	2,6	4,01	3,65	2,13	1,6	1,58
U	0,18	0,14	0,19	0,29	0,22	0,59	0,37	0,22	0,24	0,12
Zn	16,0	<4	<4	<4	4	392,9	58,3	16,8	4,0	26,6
Nd	7,8	<6	<6	<6	6	18,3	12,9	13,5	6	6
Tb	0,11	<0,05	0,1	<0,15	0,05	0,26	0,14	0,13	0,14	0,12

Сильно повышено было содержание ртути, мышьяка, сурьмы и бария. Высокое содержание их в подпочве указывало на вымывание и передвижение этих металлов вниз. Главной причиной такого необычного загрязнения почв тяжелыми металлами могли быть повторяющиеся разливы р. Окером, которая переносит и отлагает металлосодержащие вещества из Гарца.

При использовании осадков сточных вод городской канализации или компостов из бытового мусора и шлама отстойников в качестве органических удобрений под сельскохозяйственные культуры возникает задача нормирования поступления тяжелых металлов в почву. N. El-Bassam (1982) предложил простое решение, которое можно выразить формулой

$$N = (E_{b1} - E_b) \cdot 4.2 \cdot 10^6 / E_k \cdot K_a,$$

где N — число лет для достижения уровня допустимого содержания металла в почве; E_{b1} — допустимое содержание металла в почве, мг/кг; E_k — содержание металла в отстойном шламе или компосте, мг на 1 кг сухого вещества; E_b — содержание металла в почве, мг/кг; K_a — ежегодное поступление отстойного шлама и компоста, кг сухого вещества на 1 га.

Автор рекомендует такие поправочные коэффициенты: 0,33 — для сенокосно-пастбищных угодий; 0,75 — для почв легкого механического состава; 1,25 — для почв тяжелого механического состава. Но вышеприведенная формула не учитывает ни вынос тяжелых металлов растениями, ни поступление их за счет выбросов, содержащихся в атмосфере, ни содержания органического вещества в почве, ни ее pH.

Компосты из бытового мусора получают на специальных предприятиях, обрабатывающих твердые отходы города. Перед компостированием мусор подвергают сортировке, при которой из него извлекают металлы и крупные включения стекла, пластмасс, дерева. После этого оставшуюся массу измельчают и помещают в специальные емкости, где происходит ее аэробное компостирование, сопровождающееся саморазогреванием и обеззараживанием. Процесс разложения с выделением тепла не успевает закончиться во время нахождения массы в ферментаторе, поэтому компост из мусора с успехом используют в летних теплицах в качестве биотоплива. Его закладывают в основание гряд, закрывая питательным субстратом из торфа, дерновой земли с добавлением удобрений. После «выгорания» компоста, так называемую «выкатку» из теплиц выносят в качестве органического удобрения на поля под различные культуры.

По химическому составу компост отличается от осадка сточных вод. В нем чаще содержится ртуть, много цинка, есть свинец, никель, хром. Если в осадке эти металлы представлены преимущественно катионами растворимых в воде солей, поглощенных

**13. Содержание тяжелых металлов в компостах,
взятых на компостных заводах ФРГ в период с 1970 по 1976 г.,
мг/кг сухого вещества**

Элемент	Количество проб	Минимальное значение	Максимальное значение	Среднее
As	28	0,6	16,0	7,2
Pb	87	24,0	1100,0	229
Cd	66	0,8	7,4	3,7
Cr	5	62,0	135,0	88,0
Cu	68	71,0	2800,0	266,0
Mn	12	304,0	1305,0	511,0
Hg	28	0,2	6,0	2,0
Zn	90	421,0	2830,0	1000,0

органическим веществом, то в компостах из мусора они встречаются в виде твердых нерастворимых включений, менее доступных растениям. Анализ компостов, приготовленных промышленным способом из мусора, показал, что в них также может содержаться заметное количество свинца и кадмия (табл. 13).

Изучение уровней загрязнения почв после неоднократного применения «выкатки» из теплиц в качестве органического удобрения показало, что она способствует накоплению в гумусированном горизонте, прежде всего цинка, меди и никеля.

**Поступление в почву тяжелых металлов
с отходами промышленности**

Из отходов промышленности, используемых в качестве удобрений, необходимо назвать различные шлаки, золу каменного угля и сланца, фосфогипс, цементную пыль.

Предпринимаются попытки переработки отходов промышленности в минеральные удобрения. В частности, можно указать на поиск путей утилизации серной кислоты, используемой для травления некоторых видов стали. Если ее нейтрализовать аммиаком, то можно получить сульфат аммония. Другой способ утилизации этой кислоты предусматривает ее нейтрализацию фосфоритной мукой. В этом случае получают продукт, близкий по свойствам суперфосфату.

К отходам туковой промышленности, которые можно разумно и с определенным экономическим эффектом использовать в сельскохозяйственном производстве, относится фосфогипс. Он образуется при получении ортофосфорной кислоты из апатитового концентрата при обработке его концентрированной серной кислотой. Основное соединение, из которого состоит фосфогипс — гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Содержание CaO в фосфогипсе

в пересчете на сухое вещество составляет 39—40%. В нем содержится некоторое количество ортофосфорной кислоты, а также P_2O_5 в различных соединениях (более 1% на сырую массу отхода).

Фосфогипс — серовато-белое или розовое влажное сыпучее вещество, внешне напоминающее простой суперфосфат, имеет специфический запах. Он содержит практически все элементы, которые были в апатите; в виде второстепенных примесей в нем может содержаться до 10% оксидов марганца, стронция, редкоземельных элементов, а также менее 1% натрия, калия, бария, замещающих часть кальция в апатите, химическая формула которого выглядит следующим образом: $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$. Из редкоземельных элементов, содержащихся в фосфогипсе, можно назвать церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций, чрезвычайно близкие по химическим свойствам. Есть сведения, что общее содержание этих элементов в апатите может превышать 3%.

Биологическое значение редкоземельных элементов изучено очень слабо. Однако низкие концентрации их оказывают положительное действие на растения. Имеются культуры, способные накапливать эти элементы. Так, в золе листьев южного ореха гикори их содержание доходит до 2,5%, повышено содержание лантанидов в сахарной свекле и люпине.

Содержание стронция в фосфогипсе может составлять более 2%. Этот элемент, являясь химическим аналогом кальция, замещает последний в организмах растений и животных, нарушая тем самым обычный ход обмена веществ. В геохимических провинциях, богатых стронцием, у людей и животных обнаруживается урвовская болезнь, выражающаяся в искривлении костей, их ломкости, разрастании и потере подвижности суставов. Болезнь вызвана тем, что стронций замещает кальций в костной ткани и в силу своей подвижности не задерживается в ней, вызывая ее рыхлость и ломкость.

Для растений стронций малотоксичен. Есть данные о его положительном влиянии на качество льна и моркови (Базегский Э. П., 1965). Внесение стронция в почву сопровождается его накоплением в растениях, которые в естественных условиях содержат элемент в сухом веществе не более сотых и тысячных долей процента (табл. 14).

При внесении фосфогипса в качестве химического мелиоранта в почву растение поглощает наряду со стронцием и кальций. Концентрация стронция при этом возрастает быстрее, чем кальция. Так, в опыте с горохом содержание стронция возросло в растениях в 4 раза, а кальция — только в 1,44 раза; в опыте с овсом —

14. Содержание стронция, кальция и магния в растениях гороха и овса, % на воздушно-сухую массу, при внесении фосфогипса в почву (вегетационный опыт)

Вариант	Горох (1980 г.)			Овес (1980 г.)			Горох (1981 г.)		
	Sr	Ca	Mg	Sr	Ca	Mg	Sr	Ca	Mg
Контроль (NPK - фон)	0,031	1,58	0,27	0,003	0,89	0,16	0,015	0,96	0,25
Фон + фосфогипс 5,6 г/кг	0,120	2,28	0,36	0,014	1,15	0,11	0,101	1,71	0,26

15. Накопление стронция гречихой (фаза цветения) при внесении его в дерново-подзолистую сильнокислую почву (вегетационный опыт)

Вариант	Продуктивность растений, г/сосуд	Содержание стронция в растениях, %
Контроль (NPK - фон)	16,8	0,002
NPK + Sr(NO ₃) ₂	18,2	0,120
NPK + CaCO ₃ * + Sr(NO ₃) ₂	20,9	0,011
NPK + CaSO ₄ ·2H ₂ O + Sr(NO ₃) ₂	22,1	0,0076

* Известь внесли по полной гидролитической кислотности.

соответственно в 4,7 и 1,3 раза. В контроле отношение кальция к стронцию в зеленой массе гороха составляло 50,9—64, в варианте с фосфогипсом — только 19,0—16,9, а в овсе — соответственно 296,6 и 82,1.

Следовательно, использование фосфогипса в качестве удобрения приводит к заметному изменению состава золы растений по количеству и соотношению щелочно-земельных элементов.

Однако увеличение концентрации стронция в растении даже в 60 раз по сравнению с контролем не проявляется: масса растений не уменьшается. Очень низкая фитотоксичность стронция объясняется, видимо, сравнительно небольшой относительной атомной массой элемента, близостью его химических свойств кальцию, а так как последний в растении преимущественно входит в состав стенок клеток, образующих нечто вроде «сита» для просачивающихся из почвенного раствора ионов, а также выводит из активного метаболизма избытки органических кислот, например щавелевой, образуя кристаллы нерастворимых солей в содержимом вакуолей, то в этом отношении стронций, поступая в растение в небольших (в абсолютном измерении) количествах, частично может брать на себя метаболические функции кальция без видимого нарушения нормального состояния растительного организма.

Примером может служить опыт с гречихой на дерново-подзолистой легкосуглинистой почве с рН 4,4 (табл. 15). В почву был введен Sr(NO₃)₂ в количестве, эквивалентном тому, которое может создать в пахотном горизонте внесение 40 т фосфогипса. Изуча-

16. Содержание стронция, % на сухое вещество, в различных частях сельскохозяйственных культур, выращенных в полевых условиях

Вариант	Ячмень		Брюква		Клубни картофеля
	Зерно	Солома	Ботва	Корнеплод	
Контроль	0,0005	Следы	0,004	0,0005	0,0002
Известь	0,0005	—	0,004	0,0003	0,0002
Фосфогипс	0,0005	0,0012	0,020	0,0007	0,0005

17. Эффективность известкования почвы феррохромовым шлаком и известняковой мукой

Вариант	рН _{KCl} почвы	Содержание хрома в почве, мг/кг	Масса растений, г/сосуд	Содержание в растениях	
				Сг, мг/кг	Са, %
Контроль	4,65	7,0	107,9	14,7	1,7
Известняк	6,55	8,0	119,2	15,7	1,9
Шлак	6,55	18,5	123,5	18,5	2,1

НСР_{0,95} = ± 15,3

лись следующие варианты: контроль без стронция с внесением НРК (фон), далее стронций из расчета 600 мг на 1 кг почвы в чистом виде и на фоне извести и гипса (количества, эквивалентные по кальцию). Результаты опыта говорят о том, что при внесении больших количеств фосфогипса не следует опасаться накопления стронция в растениях, так как гипс препятствует его переходу из почвенного раствора в проводящие системы растительного организма. В производственных опытах в вариантах с внесением фосфогипса не наблюдалось значительного накопления стронция в растениях (табл. 16), особенно в репродуктивных органах.

При внесении в почву в качестве источника фосфора шлаков дефосфорации стали, так называемых томас-шлаков, происходит кольтматация почвы хромом, так как содержание его в шлаке доходит до 5000 мг/кг. Однако поступление хрома в составе шлаков в почву не оказывает вредного действия на растения. Высокое содержание в этом отходе промышленности кальция и связывающих хром соединений — фосфора, железа и свинца — приводит к уменьшению поглощения хрома растениями. Чувствительность растений к хрому у разных видов различна. Под влиянием шлаков, содержащих хром, наступает нарушение роста в том случае, когда при внесении отходов концентрация элемента в почве поднимается до 500 мг/кг и больше.

В нашем опыте известкование среднесуглинистой дерново-подзолистой сильнокислой почвы было проведено стандартной известняковой мукой и феррохромовым шлаком, содержащим 1,1% хрома. Результаты опыта приведены в табл. 17. Из нее видно, что

известкование шлаком оказалось эффективнее, чем известняком. Оба материала были использованы в эквивалентных по нейтрализующей способности количествах и вызвали одинаковое изменение рН почвы. Внесение в почву шлака привело к увеличению содержания в ней хрома, извлекаемого 1 н. HCl, по сравнению с контролем в 2,65 раза, а содержание хрома в растениях горчицы возросло на 3,8 мг/кг сухого вещества.

Если учесть, что концентрация хрома в феррохромовых шлаках доходит до 4%, то регулярное известкование таким материалом может привести к существенному загрязнению почв и проявлению фитотоксичности этого металла.

Фитотоксичность тяжелых металлов

Элементы, из которых состоят растения, можно условно разделить на две группы. В одну входят структурные элементы, из которых построены молекулы основных органических соединений (белков, жиров, углеводов), в другую — функциональные. Последние активно участвуют в синтезе структурных соединений, но, как правило, не входят в них. Функциональные элементы обладают высокой биологической активностью, часто являются кофакторами различных ферментов, влияют на проницаемость биомембран, способствуют лучшему перераспределению метаболитов внутри растения.

По количественному признаку минеральные элементы принято делить на макроэлементы (их содержание в золе растений измеряется целыми процентами, а иногда и десятками процентов), микроэлементы (так они названы из-за малого содержания, составляющего сотые и тысячные доли процента от массы золы), ультрамикроэлементы (содержатся в количествах, измеряемых десятитысячными и даже миллионными долями процента).

Как правило, макроэлементы входят в состав структурных образований. Исключение составляет калий, содержание которого в растении часто превосходит содержание других макроэлементов, но в организме он не образует структурных соединений, а выполняет функциональную роль. Все структурные элементы относятся к категории легких, имеющих относительную атомную массу менее 40.

Микроэлементы в основном являются функциональными элементами, так как входят в состав ферментов, витаминов и других биологически активных веществ. Они катализируют процессы синтеза органических соединений и, как все катализаторы, удовлетворяют потребности организма, поступая в него в малых количествах. Недостаток того или иного необходимого для растения

микроэлемента в почве вызывает серьезные нарушения обмена веществ и приводит к заметному снижению урожая и качества продукции. Растения от недостатка функциональных элементов часто страдают различными болезнями. Установлено, что недостаток железа приводит к хлорозу, недостаток меди — к заболеванию злаковых зерновых культур «белой чумой», недостаток молибдена — к «клевероутомлению» и т. д.

Особое место следует отвести ультрамикроэлементам. Это металлы, обладающие высокой токсичностью, а иногда и радиоактивностью. Несмотря на очень малое содержание их в организме, они могут существенно влиять на обмен веществ и ростовые процессы. Их действие может проявляться стимуляцией роста и синтеза отдельных органических соединений: углеводов, белков, жиров, пигментов и т. д. Поэтому иногда позитивные эффекты от ультрамикроэлементов представляют определенный хозяйственный интерес. Однако наблюдаемые положительные явления объясняются, скорее всего, не биологической необходимостью данных элементов, а стимулирующей интоксикацией организма под действием микродоз ядовитых веществ. Поэтому использование ультрамикроэлементов в растениеводческой практике проблематично, так как, применяя их в качестве удобрений, очень легко перейти границу положительного действия и получить отрицательный результат. К тому же накопление многих из них в растении представляет определенную опасность для здоровья людей и животных, отрицательно сказывается на гигиеническом качестве продукции, приводит к снижению урожайности.

Если для легких биогенных элементов размах приемлемых концентраций в среде обитания растений очень широк, то для микро- и ультрамикроэлементов, относящихся преимущественно к группе тяжелых металлов, оптимальный или безвредный интервал концентрации узок.

Токсичное действие металлов на растение можно проследить по наиболее наглядному признаку — росту. Реакцию растений на концентрацию элемента в питательной среде или почве можно представить в виде графика, по оси абсцисс которого откладывают значения концентрации, а по оси ординат — высоту растений или их продуктивность (рис. 1). Естественно, что для элементов, потребность в которых у растений очень мала (микроэлементы), участок на оси абсцисс между точками 1 и 2 будет уменьшаться с ростом их фитотоксичности.

Для ультрамикроэлементов, отсутствие которых в питательном субстрате не имеет значения для роста растения, увеличение концентрации в питательной среде может отрицательно сказаться на нем (рис. 2).

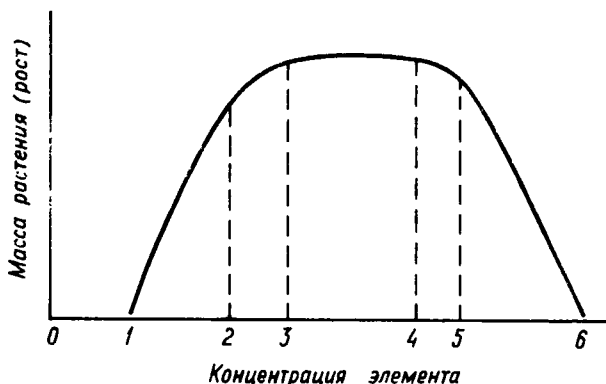


Рис. 1. Влияние концентрации элемента в питательной среде на рост растений: 0—1 — рост отсутствует; 1—2 — острый недостаток элемента; 2—3 — средний недостаток элемента; 3—4 — оптимальное содержание; 4—5 — слабая токсичность; 5—6 — сильная токсичность; 6 — гибель растения

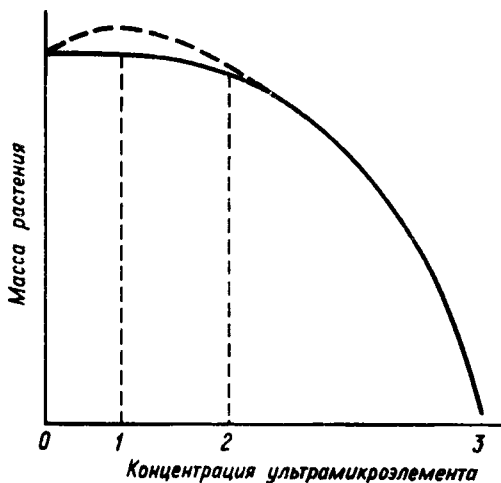
Отрезок на оси абсцисс 0—1 характеризует нетоксичную для данного вида растений концентрацию элемента, а 1—2 — концентрации, угнетающие рост до полной гибели растений. В отдельных случаях отрезок кривой, ограниченный точками 0 и 1, может быть выгнутым вверх, как показано пунктиром на графике (стимулирующая интоксикация).

Тяжелые металлы являются протоплазматическими ядами, токсичность которых возрастает по мере увеличения относительной атомной массы. Очень фитотоксичными элементами считаются те, которые оказывают вредное действие на тест-организмы при концентрациях в растворе до 1 мг/л. К таким элементам относятся Ag^+ , Be^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} и, вероятно, Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и CrO_4^{2-} . Умереннотоксичными принято считать те элементы, которые оказывают ингибирующее действие при концентрациях от 1 до 100 мг/л. Эта группа включает арсенаты, бораты, броматы, хлораты, перманганаты, молибдаты, антимонаты, селенаты, а также ионы As, Se, Al, Ba, Cd, Cr, Fe, Mn, Zn и др. Слаботоксичные — те, которые редко показывают отрицательный эффект при уровнях более 1800 мг/л: Cl^- , Br^- , I^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Rb^+ , Sr^{2+} , Li^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} и др.

Токсичность тяжелых металлов может проявляться по-разному. Многие металлы, например медь и ртуть, при токсичных концентрациях ингибируют активность ферментов. С органическими молекулами эти металлы образуют также комплексные соединения, способные проникать через клеточные мембраны. Ртуть, свинец, медь, бериллий, кадмий и серебро ингибируют главным об-

Рис. 2. Влияние концентрации ультраэлемента в питательной среде на рост растения:

0—1 — нетоксичная концентрация; 1—2 — слабая токсичность; 2—3 — токсичная концентрация; 3 — гибель растения



разом щелочную фосфатазу, каталазу, оксидазу и рибонуклеазу.

Тяжелые металлы, подобные алюминию, барию и железу, способны образовывать преципитаты с PO_4^{2-} , SO_4^{2-} и другими анионами, а также хелатоподобные комплексы с обычными метаболитами и мешать дальнейшему их участию в обмене веществ, могут усиливать деградацию важнейших метаболитов, таких, как АТФ.

Отдельные тяжелые металлы взаимодействуют с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость и другие свойства. Например, Au , Cd , Cu и Fe^{2+} иногда вызывают разрыв клеточных мембран. Некоторые тяжелые металлы конкурируют с необходимыми растению металлами и нарушают их важнейшие функциональные роли. Так, Li конкурирует с Na ; Cs замещает K ; Ba и Sr замещают Ca ; Cd замещает Zn .

Фитотоксичность металлов и устойчивость к ним растений зависят от многих условий. Существенное значение имеет количество металла, находящегося в почвенном растворе. Есть виды растений, способные концентрировать отдельные тяжелые металлы без видимых признаков угнетения. О механизмах устойчивости различных культур к повышенным концентрациям тяжелых металлов, к сожалению, пока мало сведений. Устойчивость растения к одному металлу, как правило, не распространяется на другие. Можно предположить, что данное свойство организма находится под генетическим контролем и может быть использовано при выведении новых сортов растений, способных давать урожай незагрязненной продукции на почвах, аккумулялировавших тяжелые металлы.

На фитотоксичность металлов влияют почвенные факторы, такие, как рН, катионная обменная способность почвы, содержание органического вещества. Сохранение рН в пределах 7,0 в почвах с существенным содержанием тяжелых металлов предотвращает фитотоксичность многих из них, но те же концентрации металлов при рН 5,5 и ниже могут стать летальными для растений. Кислотность почв влияет на подвижность металлов и усвоение их корневыми системами растений.

Органическое вещество почвы неодинаково удерживает различные металлы. Одни из них фиксируются им сильно, другие – слабо. Обеспечение сельскохозяйственных культур элементами питания, фаза роста, глубина проникновения корней, продолжительность вегетационного периода растений влияют на толерантность их к тяжелым металлам. Агротехнические приемы, такие, как удобрение, известкование и др., могут снижать или усиливать токсический эффект металлов.

Изменение таких условий выращивания растений, как освещенность, температура и увлажнение, влияет на передвижение и трансформацию тяжелых металлов в почвенной среде и растениях, а также на взаимодействие между растением и металлами.

Из изложенного видно, что установить величину фитотоксичности металла для растений и микроорганизмов, населяющих почвы, достаточно трудно. Эту задачу приходится решать каждый раз для различных растений с учетом их чувствительности к металлам, а также на различных почвах для одного и того же вида растений с учетом применения удобрений и мелиорантов и генетических особенностей почвы. Поэтому нет ничего удивительного, если мы обнаруживаем в работах различных исследователей разную оценку фитотоксичности одного и того же металла.

Отсутствие подвижных форм многих ультрамикроразнообразных элементов в почве или питательном субстрате не сказывается на росте и развитии растений, что говорит об их ненужности растениям. Однако наличие растворимых соединений этих элементов в почвах приводит к их поступлению в ткани растений. Так, в растениях накапливаются элементы второй группы периодической системы Менделеева: цинк, кадмий, ртуть. Если о первом из них известно, что он необходим для растений и без него в организме нарушается нормальный обмен веществ, тормозится рост, прекращается образование семян, то о кадмии и ртути можно сказать однозначно: они очень токсичны и оказываются в растениях случайно, в результате загрязнения почв этими металлами. Кадмий, кроме того, может выступать как антагонист цинка, нарушая его поступление в растения.

Хотя обычные концентрации кадмия в растительном материале находятся в пределах от 0,2 до 0,8 мг/кг, в отдельных случаях в разных видах растений содержание этого элемента может достигать 80 мг/кг и более, что связано со снижением урожайности на 25%. Такие овощи, как салат и шпинат, могут содержать 100 мг/кг кадмия и при этом не давать видимых проявлений отравления. Загрязненные растения могут содержать даже до 400 мг/кг кадмия и более (Kloke A., Schenke H., 1974). В противоположность другим минеральным элементам, за исключением цинка, кадмий может накапливаться в относительно больших количествах в генеративных органах. В среднем его содержание в зерне увеличивается с 0,2 до 4 мг/кг (в соломе с 0,1 до 12 мг/кг).

В опыте Р. И. Первуниной с соавторами (1981) при выращивании ячменя в питательных растворах, содержащих кадмий в концентрациях от 0,5 до 100 мг/л, было отмечено, что у растений при добавлении кадмия в питательную среду не происходило образования колосьев, а концентрация 100 мг/л оказалась летальной (растения погибли на 2-й месяц роста). Концентрация кадмия 10 мг/л приводила к снижению массы растений на 50% по сравнению с контролем.

Высокая фитотоксичность кадмия объясняется его близостью по химическим свойствам к цинку. Поэтому кадмий может выступать в роли цинка во многих биохимических процессах, нарушая работу таких ферментов, как карбоангидраза, различные дегидрогеназы, фосфатазы, связанные с дыханием и другими физиологическими процессами, а также протеиназ и пептидаз, участвующих в белковом обмене, ферментов нуклеинового обмена и др. Как химический аналог цинка кадмий может заменять его в энзиматической системе, необходимой для фосфорилирования глюкозы и сопровождающей процесс образования и потребления углеводов.

Замещение цинка кадмием в растительном организме приводит к цинковой недостаточности, что в свою очередь вызывает угнетение и даже гибель растения. По чувствительности к кадмию растения можно расположить в следующий восходящий ряд: томаты < овес > салат < луговые травы < морковь < редька < фасоль < горох < шпинат.

Недостаток цинка часто обнаруживается на легких выщелоченных песчаных почвах, а также на переизвесткованных почвах с высоким содержанием фосфатов, где он переходит в малодоступные для растений соединения. К его недостатку чувствительно большинство плодовых культур, а вишни, персики, груши, абрикосы, яблони, грецкий орех, цитрусовые, тунг и виноград отличаются высокой чувствительностью. По чувствительности к недостатку

цинка полевые культуры можно разделить на следующие группы: очень чувствительные — фасоль, соя, кукуруза, хмель, виноград, лен и клещевина; слабочувствительные — картофель, томаты, лук, люцерна, зерновое сорго, суданская трава, сахарная свекла, клевер красный; нечувствительные — мята перечная, овес, пшеница, ячмень, рожь, горох, спаржа, горчица, морковь, сафлор и злаковые травы.

Цинк обладает слабой фитотоксичностью, которая обнаруживается только при существенном увеличении его содержания в почве. Так, на почвах с малой емкостью катионного поглощения токсичный эффект цинка наблюдается при поступлении его в количествах 400—700 кг/га, а на почвах с большой емкостью поглощения — 2000 кг/га. Появление признаков токсичности цинка у растений наступает при содержании его в тканях 300—500 мг/кг сухого вещества. Обычное содержание цинка в частях растений, бедных хлорофиллом, 7—27 мг/кг сухого вещества, в материалах, богатых хлорофиллом, оно составляет 40—95 мг/кг. Содержание цинка в злаковых зерновых культурах меньше, чем в бобовых.

Медь, которая для растений является существенно важным элементом, в высоких концентрациях может оказывать токсическое действие, которое вдвое выше, чем у цинка. Повреждения могут проявляться у растений на легких почвах и в зависимости от pH на почвах, бедных органическим веществом. Симптомы избытка меди проявляются в виде хлороза и образования многочисленных окрашенных в коричневый цвет боковых корней. Признаки хлороза у растений появляются при содержании в почве 0,7—1,1 кг/га меди, экстрагируемой водой. А. Hodenberg (1974) указывает на существование двух видов реакции растений на избыток меди: латентное отравление, когда растение больше уже не может давать оптимальные приросты, а симптомы отравления почти не выявляются, и острое отравление, когда повреждения растений резко выражены. Медь в растение из почвы переходит очень слабо. Увеличение ее содержания в почве в 12 раз приводит к ее накоплению в зерне, клубнях, соломе и листьях максимум в 2 раза. А. Hodenberg установил пороговые концентрации меди, токсичные для некоторых растений. Так, для овса к началу колошения токсично содержание меди 10—21 мг/кг, а для клевера красного в возрасте 6 нед — 18,2—19,6 мг/кг. Такие концентрации уже могут ухудшать качество растений, еще не отражаясь на урожайности. Наиболее выраженной способностью к поглощению меди обладают картофель, морковь и гречиха.

Молибден малотоксичен для растений, даже если его вносят в больших количествах. С увеличением pH (переход почвы к слабокислому и нейтральному состоянию) поглощение молибдена поч-

вой уменьшается, возрастают его подвижность и поступление в растения. На щелочных почвах растения, в особенности клевер, способны к избыточному поглощению молибдена — до 90 мг/кг.

Необходимость ни и к е л я для растений не доказана, и он классифицируется как несущественный элемент. Если он и необходим растениям, то в очень малых концентрациях. В водных культурах при выращивании конских бобов и кукурузы (Haselhoff E., 1890) содержание никеля около 2 мг/л было токсично.

Токсичность никеля для растений проявляется чаще на кислых почвах. Явления отравления наблюдались при его содержании в растительном материале в количестве 50 мг/кг. Этот элемент хорошо переходит в растения, его содержание в них может быть больше, чем в почве, на которой они растут. В растениях ржи было обнаружено содержание никеля в пределах 80—100 мг/кг, в ботве картофеля — 17,5 мг/кг.

Токсическое действие на растения могут оказывать двухвалентные м а р г а н е ц и ж е л е з о при высоком содержании их в почве, особенно при повышенной кислотности и возникновении анаэробных условий.

Фитотоксичность марганца, находящегося в почве, сильно связана с ее рН и редокс-потенциалом. Так, в почвах с рН ниже 5,5 марганец находится в растворимой форме, а при рН 5,7 и 7,5 превращение Mn^{2+} в Mn^{4+} ограничивает его подвижность в связи с образованием нерастворимых форм. Поэтому в полевых условиях марганцевая фитотоксичность наблюдается только на сильно-кислых почвах или почвах переизвесткованных, со щелочной реакцией.

Признаки токсичности марганца были обнаружены у некоторых видов растений, росших на очень кислых почвах. Высокое содержание обменного марганца (более 20 мг/кг) может быть причиной некроза коры яблонь. На кислых почвах от токсичности марганца может страдать картофель. Признаком токсичности в этом случае служит черная штриховатость стебля, начинающаяся у его основания и особенно хорошо выраженная у основания черешков, которые делаются очень хрупкими. Подобное явление наблюдалось, когда содержание марганца в ботве картофеля доходило до 700 мг/кг.

Относительно толерантными к марганцу культурами являются овес, рожь, сахарная свекла, сельдерей и бобы. Средней толерантностью характеризуются ячмень, картофель и красный клевер. Наиболее чувствительной к концентрации подвижного марганца в почве является капуста.

Токсичность р т у т и зависит от вида ее химических соединений. Наиболее токсичными являются органоминеральные соедине-

ния ртути — метил, диметил и этилртуть. Ионы ртути и металлическая ртуть значительно менее токсичны. Установлено, что внесение 25—37 кг/га ртути не снижало урожайность пшеницы, овса, ячменя, клевера и тимофеевки, не уменьшало активность азот-фиксации в почве (MacLeod D. J., Howatt J. L., 1934). Содержание ртути в томатах, выращенных с применением в качестве удобрений осадков сточных вод с высоким содержанием этого элемента, привело к накоплению ртути в растении до уровня 12 мг/кг (Van Loon T. C., 1974).

Концентрация ртути у большинства растений колеблется между 0,01 и 0,2 мг/кг. В вегетационных опытах отмечено нарушение ростовых процессов при содержании ртути в почве выше 50 мг/кг, а при количествах, превышающих 1000 мг/кг, обнаружено отравление растений (Kloke A., Schenke H. D., 1974).

При попадании в почву больших количеств мышьяка опасность для растений невелика благодаря способности большинства из них выводить данный элемент из тканей надземных органов. Источником опасности он становится лишь тогда, когда поступает в больших количествах в легкие почвы.

Имеются сведения, что сурьма представляет известную опасность и при низких концентрациях.

Наименьшую опасность для растений представляет свинец. Допустимое содержание его в кормах не должно, однако, превышать 10 мг/кг. Свинец может снижать подвижность в почве других металлов, например молибдена, образуя с анионом молибденовой кислоты молибдат свинца $PbMoO_4$. Такое же действие он может оказать и на анионы хромовой кислоты, образуя хромат свинца и уменьшая подвижность шестивалентного хрома.

Ионы свинца, поступающие в почву, очень быстро теряют подвижность в результате химических реакций, сопровождающихся образованием труднорастворимых фосфатов, сульфатов, карбонатов, хроматов, молибдатов, гидроксидов, а также за счет поглощения органическими и минеральными коллоидами. Они прочнее, чем другие катионы, удерживаются гумусом почвы. При pH, близком к 6, свинец адсорбируется глинистыми частицами или переходит в карбонатную форму.

Однако очень высокие концентрации свинца в почвах могут существенно подавлять рост растений и вызывать хлороз, обусловленный нарушением поступления железа.

Обычное содержание свинца в сельскохозяйственных культурах, используемых в пищу, находится в пределах 1—5 мг/кг сухого вещества.

Невысокая фитотоксичность свинца, видимо, объясняется наличием хорошо действующей в растении системы инактивации

18. Содержание Рb в разных органах пшеницы в фазу кущения и созревания, мг на 1 кг сухого вещества (Гармаш Н. Ю., 1983)

Доза Рb, мг/кг	Фаза кущения		Фаза созревания		
	Листья	Корни	Зерно	Солома	Корни
0	2,6	8,2	0,5	3,3	6,6
25	7,6	315,2	0,7	7,2	431,5
50	11,2	421,2	0,7	10,5	2228,6
100	24,0	428,1	0,6	10,5	1843,0
200	28,2	3584,5	0,8	16,9	11107,0

элемента, проникающего в корневую систему. Основная часть свинца задерживается в корнях растений. В опытах Н. Ю. Гармаш (1983) в солому пшеницы поступало менее 1% (табл. 18), а в ботву картофеля — 1—2% свинца, содержащегося в корнях. При этом в зерне пшеницы и корнеплодах картофеля содержание свинца не зависело от дозы его внесения в почву, лишь при концентрации 200 мг/кг оно немного возрастало.

Рубидий, относящийся к тяжелым щелочным металлам, является химическим аналогом калия. Он проявляет фитотоксичность в концентрациях, нарушающих поступление кальция в растения при недостатке калия в среде.

Определенный интерес как тяжелый металл представляет ванадий. Значение этого элемента для растений и животных окончательно не выяснено. Считают, что он необходим для некоторых низших растительных организмов (зеленые водоросли), но, вероятно, не существен для высших растений. Содержание ванадия в почвах и растениях сильно варьирует. Обычная концентрация этого элемента в травах 0,03—0,16 мг/кг сухого вещества. Анализ 62 растительных образцов разных видов показал, что содержание ванадия в них колеблется от 0,27 до 4,2 мг/кг (Bertgang D., 1941). В песчаной культуре присутствие ванадия в количестве от 0,14 до 1,4 мг/кг приводило к существенному снижению продуктивности ржи и ячменя (Schagger K., Schropp W., 1935).

Выращивание фасоли и томатов на песке с добавлением платины в виде H_2PtCl_6 (Hamner C. L., 1942) показало, что при концентрации 1,4 мг/кг и меньше она не оказывает влияния на растения, а при 14 мг/кг является токсичной.

Очень высокой фитотоксичностью обладает таллий. Его концентрации в почвенном растворе 0,04 мг/кг и более уже токсичны.

К. В. Smilde (1981) изучал фитотоксичность кадмия, хрома, меди, никеля, свинца и цинка, добавляя их в среду по одному и в сочетании друг с другом. Он установил следующий убывающий ряд фитотоксичности: $Cd < Ni < Cu < Zn < Cr$ и Pb . Было установ-

19. Изменение количества сухого вещества различных частей растений, г на сосуд, под действием различных концентраций тяжелых металлов (Smilde K. W., 1981)

Концентрация металлов, мг/кг	Тополь черный		Овес		Кукуруза		Трава (3-й укос)	Салат	Шпинат	Французские бобы	
	Листья	Стебли	Зерно	Солома	Початки	Стебель				Бобы	Листья
Контроль	101	76	54	57	133	88	50	23	13,7	44	30
Cd:											
100	99	77	56	60	128	98	49	24	8,2	42	28
200	88	64	55	60	120	99	48	22	4,9	43	27
300	79	53	58	59	109	72	44	20	4,3	39	26
Cu:											
500	91	64	55	58	126	86	49	22	11,2	46	30
1000	75	57	52	54	141	70	47	23	7,4	41	30
1500	76	46	41	47	133	88	44	22	5,5	39	29
Ni:											
250	84	56	60	59	124	88	51	21	12	37	25
500	92	57	54	56	127	83	46	23	8,7	23	29
750	36	17	28	41	133	90	36	6	2,0	4	9
Zn:											
1000	90	59	57	57	133	83	49	21	12,6	40	26
2000	43	20	63	65	122	91	45	18	10,1	40	24
3000	6	4	60	70	131	78	40	16	9,0	38	24

20. Содержание тяжелых металлов в листьях растений, приводящее к потере 20% сухого вещества, мг/г сухого вещества (Smilde K. W., 1981)

Растение	Cd		Ni		Zn		Cu	
	Один	В сочетании	Один	В сочетании	Один	В сочетании	Одна	В сочетании
Тополь черный	40	13	30	11	800	540	9	7
Трава	9	5	220	130	560	370	35	30
Салат-латук	47	30	45	20	430	320	23	20
Шпинат	15	10	30	10	460	330	35	25

лено также, что токсичность металла в чистом виде меньше, чем в сочетании с другими металлами. K. W. Smilde ставил опыты с несколькими видами растений: черным тополем, овсом, кукурузой, травами, салатом, шпинатом и французскими бобами. Растения выращивали на осадке сточных вод (pH_{H_2O} 6,7), содержащем органического вещества 44%, N — 4,7%, P — 0,7%, $CaCO_3$ — 3,6 г на 100 г, Cd — 8,6 мг/кг, Cr — 235 мг/кг, Cu — 1070 мг/кг, Fe — 26 500 мг/кг, Mn — 1080 мг/кг, Ni — 50 мг/кг, Pb — 250 мг/кг, Zn — 2300 мг/кг сухого вещества. На этом фоне испытывали различные концентрации металлов, добавляемых в виде растворимых солей. Реакцию растений на тяжелые металлы устанавливали по образованию сухого вещества (табл. 19). Опыт показал, что из растений наибольшую чувствительность к металлам проявил шпинат, выносливостью обладали овес и кукуруза. Внесение сразу нескольких тяжелых металлов в среду, на которой выращивали растения, привело к увеличению фитотоксичности этих металлов (табл. 20).

В случае комплексного загрязнения почв тяжелыми металлами возникает необходимость использовать какой-то критерий для оценки потенциальной опасности. Таким критерием может быть условная величина, характеризующая суммарную фитотоксичность металлов, содержащихся в среде. Так, в Англии были предложены цинковые единицы, т. е. сравнение того или иного элемента с фитотоксичностью цинка, а для перевода в цинковые единицы используют коэффициенты, полученные эмпирическим путем. С помощью этого приема можно все металлы, содержащиеся в загрязненной почве или в осадках сточных вод, в компостах из бытового мусора, перевести в цинковые единицы и, зная, какое количество цинка можно без вреда для растений и микроорганизмов внести в почву, установить норму органического удобрения, приготовленного из осадков сточных вод, или дать количественную оценку уровня загрязнения почвы тяжелыми металлами. Цинк

21. Влияние солей тяжелых металлов на длину проростков пшеницы

Концентрация металла, %	Длина проростков пшеницы, % к контролю							
	ZnSO ₄	CuSO ₄	NiSO ₄	CoSO ₄	Ni(NO ₃) ₂	Co(NO ₃) ₂	CuCl ₂	MnSO ₄
0	100	100	100	100	100	100	100	100
0,005	—	—	—	—	91,9	101,9	84,9	—
0,01	106	60	86,5	94,8	91,6	92,2	76,4	95,7
0,015	—	—	—	—	73,6	78,0	69,2	—
0,02	—	52	41,9	67,6	61,1	64,5	59,8	94,1

в качестве элемента сравнения был избран, видимо, потому, что он встречается во всех бытовых отходах, используемых в качестве удобрений, и обладает небольшой фитотоксичностью.

Для выяснения сравнительной фитотоксичности различных соединений тяжелых металлов без влияния сопутствующих факторов, свойственных почвам, можно использовать метод рулонной культуры, взяв в качестве тест-объекта ячмень, овес или пшеницу. С семенами этих растений удобно работать. Для проведения опыта берут ленту фильтровальной бумаги шириной 15 см и длиной 1 м. Посередине ленты вдоль нее проводят простым карандашом линию, на которую укладывают зерновки, ориентируя их зародышами вниз. На ленте размещают 100 зерен. Сверху накладывают вторую ленту фильтровальной бумаги, предварительно смоченную дистиллированной водой, и на нее кладут ленту-коррекс, используемую в фотографии при проявлении фотопленок. Затем аккуратно скатывают заготовку в рулон и ставят его в чашку Петри с раствором, содержащим соль тяжелого металла, так, чтобы зародыши семян были обращены вниз. Рулоны помещают в термостат во влажную атмосферу. Через 2 дня подсчитывают число наклюнувшихся семян и определяют величину проростков, которую оценивают по 5-балльной системе. После этого рулоны выдерживают в термостате еще 3 дня и проводят окончательную оценку проростков не только по зародышевому листу, но и по величине корешков и их числу.

Из табл. 21 видно, что на фитотоксичность металла, находящегося в растворе, определенное влияние оказывает и его анион. Так, установлено, что сульфаты меди и никеля более токсичны для растений, чем нитраты и хлориды. Для кобальта анионы серной и азотной кислот дают одинаковые результаты. Из опыта с проростками можно вывести следующий убывающий ряд фитотоксичности: Ni < Cu < Co < Mn < Zn.

Другой способ определения фитотоксичности металлов основан на определении депрессии гуттации при проращивании расте-

ний во влажной среде и при оптимальной температуре (21...24° С) на кварцевом песке, увлажненном до наименьшей влагоемкости дистиллированной водой с добавлением различных концентраций солей тяжелых металлов и выдержанном в атмосфере, насыщенной влагой в течение суток.

Гуттация — выделение влаги кончиками листьев растений, обусловленное опережением роста корней по сравнению с ростом листовой поверхности. Естественно, что в условиях фитотоксичности среды ростовые процессы затормаживаются и гуттация уменьшается. На этом явлении и основан метод определения фитотоксичности.

Критерием фитотоксичности в данном случае является результат сопоставления интенсивности гуттации в контроле без металлов и в вариантах с разным содержанием металла в песке. Если гуттация в контроле и в вариантах одинаковая, фитотоксичная концентрация не достигнута. В случае достоверного снижения гуттации в каком-то варианте опыта считают, что в нем количество тяжелого металла достигло критического значения. Сравнивая результаты, полученные в опытах с разными металлами и их соединениями, можно построить ряды фитотоксичности.

При использовании этого способа в качестве тест-культуры, кроме ячменя, пшеницы или овса, можно экспериментировать и с другими растениями. Посев осуществляют наклюнувшимися семенами. Наблюдения ведут за двухдневными проростками. Интенсивность гуттации определяют по массе капель, собирая их предварительно взвешенной фильтровальной бумажкой, после чего ее повторно взвешивают.

Если кварцевый песок в данном способе заменить на почву, то можно решить другую задачу — сравнительно быстро установить предельно допустимую концентрацию (ПДК) металла по его фитотоксичности для конкретных почвы и растения. Для разных почв ПДК будут разными, так как физико-химические свойства почв определяют их способность подавлять проявление фитотоксичности металлов в результате поглощения ионов металлов почвенными минералами, органическим веществом, микроорганизмами и за счет химических взаимодействий с почвенными соединениями, находящимися в растворенном состоянии. Способ определения фитотоксичности почвы по гуттации растений предложен Э.-Х. А. Реппо (1979). В нашем случае он видоизменен, использован только принцип способа.

Г. В. Удовенко (1977) предложил определять сравнительную фитотоксичность ионов по формуле

$$K_T = (P_k - P_0) C_k / P_k \cdot C_0,$$

где K_T — коэффициент токсичности; P_K — сухая масса растений в контроле; P_0 — то же, но в присутствии токсиканта; C_K — концентрация иона в сухой массе на контроле; C_0 — то же, в варианте с токсичным элементом.

Чем меньше абсолютная величина K_T , тем менее токсичен элемент.

R. W. Taylor и D. W. Allinson (1981) изучали влияние Pb, Cd и Ni на рост люцерны (*Medicago sativa* L.). В различные почвы, представленные супесями с емкостью поглощения катионов 10,1—10,9 мг-экв./100 г и рН_{н.о} 6,9 с очень низким фоновым содержанием изучаемых тяжелых металлов, вносили растворы сульфатов и нитратов перечисленных металлов (табл. 22, 23).

Различия в урожайности люцерны и вариантах с сульфатом свинца были недостоверными. Наибольшую фитотоксичность для люцерны показал никель. Рассмотрим коэффициенты токсичности Cd и Ni для разных почв и укосов по методу Г. В. Удовенко. В первом укосе K_T Cd = 0,0002, во втором — K_T Cd = 0,00008, для никеля — соответственно 0,004 и 0,143 (почва Paxton), для Merrimac K_T Cd в первом укосе был 0,005, во втором — 0,011, а для никеля — 0,0017 и 0,003 соответственно. Достоверную фитотоксич-

22. Влияние нитратов Pb, Cd и Ni на образование сухого вещества люцерной и концентрацию в ней металлов (Taylor R. W., Allinson D. W., 1981)

Вариант * (концентрация нитратов, мг/кг)	1-й укос		2-й укос	
	Содержание сухого вещества, г/сосуд	Концентрация металлов в сухом веществе, мг/кг	Содержание сухого вещества, г/сосуд	Концентрация металлов в сухом веществе, мг/кг
Pb(NO ₃) ₂ :				
0	11,1	17,0	9,4	14,1
5	11,9	25,3	13,6	14,1
50	12,4	44,1	11,5	15,6
125	12,3	58,2	9,5	37,3
250	13,5	65,0	8,9	23,8
Cd(NO ₃) ₂ :				
0	10,1	1,0	12,1	0,6
5	7,5	3,4	10,1	2,4
50	10,2	40,3	8,8	10,3
125	8,5	171,6	5,3	21,7
250	5,4	1813,5	3,4	279,1
Ni(NO ₃) ₂ :				
0	12,7	8,2	10,5	11,9
5	11,5	11,6	11,3	13,8
50	11,6	32,3	8,5	26,0
125	11,4	47,7	7,5	33,5
250	5,1	1065,0	1,5	248,3

* Опыты проводились на почве Merrimac.

23. Влияние сульфатов Pb, Cd и Ni на образование сухого вещества люцерной и концентрацию в нем металлов
(Taylor R. W., Allinson D. W., 1981)

Вариант (концентрация сульфатов, мг/кг)	1-й укос				2-й укос			
	Почва Paxton		Почва Merrimac		Почва Paxton		Почва Merrimac	
	Содержание сухого вещества, г/сосуд	Концентрация металлов в сухом веществе, мг/кг	Содержание сухого вещества, г/сосуд	Концентрация металлов в сухом веществе, мг/кг	Содержание сухого вещества, г/сосуд	Концентрация металлов в сухом веществе, мг/кг	Содержание сухого вещества, г/сосуд	Концентрация металлов в сухом веществе, мг/кг
PbSO₄:								
0	14,9	12,3	14,5	15,6	14,7	8,8	16,7	9,2
5	14,6	28,4	11,1	26,8	16,3	12,5	9,8	11,7
50	15,5	26,9	10,8	30,3	22,0	17,4	10,5	12,7
125	13,4	56,8	9,1	57,5	17,8	17,1	9,9	17,1
250	13,9	51,2	11,9	45,6	16,6	18,5	11,4	16,9
CdSO₄:								
0	13,3	2,3	14,0	3,1	16,9	1,0	13,8	0,6
5	16,0	5,9	12,1	2,6	17,4	2,1	13,6	2,2
50	14,6	10,0	13,5	19,9	17,5	7,1	14,4	8,5
125	13,4	57,6	10,7	36,0	14,7	16,1	9,5	29,5
250	10,5	1960,0	5,3	365,0	12,0	3378,2	4,5	34,9
NiSO₄:								
0	13,2	5,3	12,0	5,5	18,4	7,5	14,0	5,0
5	14,1	13,1	12,3	10,2	15,5	9,9	12,9	8,9
50	14,1	26,3	11,9	27,0	17,7	16,3	12,6	13,5
125	12,2	142,8	9,9	75,0	15,8	34,0	9,5	33,8
250	6,0	690,0	2,6	2446,7	7,3	31,5	1,3	1473,2

ность показали нитраты кадмия и никеля. Коэффициенты токсичности по второму укусу были соответственно равны для Cd 0,0015, для Ni — 0,04.

Необходимо отметить высокую толерантность люцерны к кадмию и способность растения в определенных условиях поглощать значительные его количества.

О влиянии на фитотоксичность металла аниона, с которым он связан, говорит опыт D. A. Klein и E. M. Molise (1975), в котором изучалось накопление растениями серебра, внесенного в почву в виде AgNO_3 и AgI .

Поступление в растение серебра из AgI было значительно слабее, чем из AgNO_3 , особенно при повышенной концентрации серебра в почве.

На токсичность многовалентных металлов, таких, как Fe, Cr, Mo, Mn и др., оказывает влияние их валентность. Установлено, что хром в 6-валентном состоянии более токсичен, чем 3-валентный. Восстановленные формы железа токсичнее, чем 3-валентные и т. д.

Валентность может оказывать влияние на фитотоксичность металлов потому, что от нее зависят подвижность элемента в почве и его доступность растениям. Шестивалентный хром является анионом хромовой кислоты и в составе аниона практически не фиксируется почвенными коллоидами, так как они преимущественно несут отрицательный заряд. Трехвалентный хром выступает в роли катиона и прекрасно фиксируется в почве, обладает малой токсичностью. Незначительные количества 3-валентного хрома стимулируют рост растений, образование хлорофилла и фотосинтез, благоприятно действуют на образование клубеньков у бобовых растений. Достаточно сказать, что ПДК 3-валентного хрома в почве 100 мг/кг, в то время как ПДК для 6-валентного хрома — 0,05 мг/кг.

При добавлении хрома в питательную среду в рулонной культуре (Turgeon M. A., Rust R. H., 1971) и в почву 6-валентный хром проявлял токсичность при концентрации в питательной среде 0,5 мг/кг, в то время как в суглинистой почве признаки угнетения растений хромом появлялись, начиная с концентрации 10 мг/кг. В рулонной культуре хром в концентрации 5 мг/кг снижал продуктивность растений на 50%, а в почве присутствие хрома в концентрации 30—60 мг/кг уменьшало урожайность на 30%. В табл. 24 сведены данные разных исследователей о реакции растений на внесение хрома в почву в составе осадков сточных вод и разных химических соединений.

Отдельные виды растений могут накапливать в своих тканях определенное количество тяжелых металлов без видимых призна-

24. Действие хрома на растения

Количество внесенного хрома, кг/га	Культура	Почва	Эффект	Соединение	Автор
0,006	Овсяница с люцерной	Аллювиальная	Концентрация Cr в растении не увеличивалась	Осадок сточных вод	Stucky D. J., Newman, T. S., 1977
0,04	Картофель	Почва с недостаточным содержанием хрома	Увеличение урожайности	—	Bertrand D., De Wolfe, 1968
4,8	Горчица	Чистый песок	То же	CrO ₄	Gemmell R. P., 1972
7—32	»	Смесь песка с торфом	Уменьшение массы растений	Na ₂ Cr ₂ O ₇	Gemmell R. P., 1972
32	Огурцы	—	Вероятная токсичность	K ₂ Cr ₂ O ₇	Reinhold J., Hausrath E., 1940
50—100	Пшеница	—	Снижение урожайности	K ₂ CrO ₄ K ₂ Cr ₂ O ₇	Voelcker J. A., 1921
55	Рожь	Ил с песком (1:1)	Концентрация Cr в растении не увеличивалась	Осадок сточных вод	Kelling J. A., 1921
100	Пшеница	—	Эффекта нет	CrCl ₃	Voelcker J. A., 1927
100	»	—	» »	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Voelcker J. A., 1921
100	»	—	» »	Хромовая кислота	»
100—200	Кустовая фа- соль	Суглинок	Уменьшение урожайности	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Wallace A. S. et al., 1976
110	Сорго	Ил с песком (1:1)	Концентрация Cr в растении не увеличивалась	Осадок сточных вод	Kelling K. A. et al., 1977
128—640	Горчица	Песок с торфом	Уменьшение урожайности	Na ₂ CrO ₄	Gemmell R. P., 1972
135—530	Кукуруза	—	Нет действия на урожайность и концентрацию хрома в растении	Осадок сточных вод	Clapp C. E. et al., 1976
300	Апельсин	—	Снижение урожайности	—	Vanselow A. P., 1951
400	—	Песок	То же	—	Schweneman T. J., 1974
833	Кукуруза	—	Концентрация Cr в растении не увеличивалась	Осадок сточных вод	Hinesly T. D., 1976
4000	Горчица	Песок	Снижение урожайности	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Gemmell R. P., 1972

25. Максимальные токсичные концентрации некоторых металлов в тканях растений (Петрунина Н. С., 1974)

Культуры, чувствительные к избытку металла		Растения-концентраторы	
Семейство	Концентрация элемента, токсичная для растений, мг на 1 кг сухого вещества	Семейство	Максимальное содержание элемента в растении, мг на 1 кг сухого вещества
<i>Медь</i>			
Злаковые (кукуруза)	10	Гвоздичные	1660
Бобовые (клевер, люцерна, фасоль)	32	Губоцветные	1960
Маревые (шпинат)	140--336		
<i>Молибден</i>			
Крестоцветные (цветная капуста)	16	Бобовые	55
Пасленовые (томат)	10	Зверобойные	63
Бобовые	100--996	Норичниковые	100
		Сложноцветные	90
<i>Марганец</i>			
Маревые (сахарная свекла)	1250--3020	Рясковые	34 600
Крестоцветные (капуста)	760--2035	Рогольниковые	108 000
Пасленовые (картофель, табак, томаты)	400--11 000	(водяной орех)	
<i>Цинк</i>			
Злаковые (кукуруза, овес)	1700--7500	Крестоцветные	13 630
		Гвоздичные	4900

ков угнетения, другие растения такой способностью не обладают (табл. 25).

Индивидуальность химического состава каждого вида растений связана с особенностями химического состава среды, в которой формировался данный вид. Те элементы, которые преимущественно были представлены в почве ареала возникновения вида и в тех сочетаниях и концентрациях, в которых они поступали в организм, закреплялись в результате эволюционного отбора и передавались по наследству. Поэтому многие склонны считать, что химический состав растений хранит признаки химического состава среды своего происхождения.

Табл. 25 не дает возможности судить о токсичности таких металлов, как Ni, Cr, Cd, Pb, Co, а также не показывает реакцию на них многих культур, которые могут интересовать практиков-растениеводов. Поэтому для получения ответов на возможные вопросы можно предложить метод определения недостаточных и избыточных количеств металлов по их накоплению в листьях сельскохозяйственных культур, использованный К. Ohki (1984). Автор с целью выяснения оптимальных концентраций прибегнул к питательному раствору с разным содержанием изучаемого эле-

мента. Объектом исследования было сорго. Критические уровни недостатка и избытка цинка в растении учитывались по снижению продуктивности на 10% от оптимального значения. Анализу были подвергнуты первый (верхушечный) лист и следующие за ним 2, 3, 4 и 5-й. При недостатке цинка в листьях с 1-го по 5-й было обнаружено содержание цинка 10, 10, 9, 13 и 24 мг/кг сухого вещества, при избытке — 64, 68, 80, 100 и 195 мг/кг (рис. 3).

Аналогичным образом можно выяснить критические концентрации тяжелых металлов в листьях других сельскохозяйственных культур. Установлены критические концентрации некоторых элементов в растении, снижающие продуктивность на 10% (мг/кг сухого вещества): серебро — 4; кадмий — 15; хром — 10; ртуть — 3; никель — 26; свинец — 35; уран — 2; цинк — 290; барий — 500; селен — 30; молибден — 135; бериллий — 0,6; мышьяк — 20.

Знание критических концентраций различных тяжелых металлов в листьях сельскохозяйственных культур позволяет определять потери урожая с достаточной достоверностью. Так, F. T. Bingham, J. E. Strong и G. Sposito (1983) вывели уравнение, по которому можно определять относительный урожай мангольда, зная содержание кадмия в его листьях: $y = 100 - 0,34(C - 60)$, где y — относительный урожай, % к возможному; C — содержание кадмия в листьях растения, мг/кг. Предварительно они установили, что коэффициент корреляции в этом случае равен 0,93. Согласно этому уравнению пороговая концентрация кадмия в листьях данного вида растений равна 60 мг/кг.

Что же касается концентрации интересующего нас элемента в листьях растения, то, используя методы вариационной статистики, по содержанию подвижных форм элемента в почвах можно предсказывать его содержание в растении, выращиваемом на данной почве, и сделать прогноз вероятных потерь урожайности,

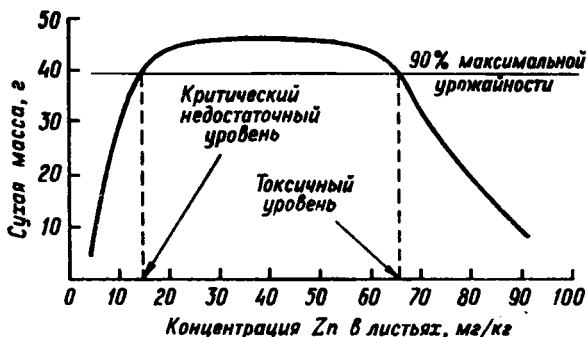


Рис. 3. Влияние концентрации цинка в листьях сорго на накопление сухой массы растением

26. Зависимость накопления хрома от толщины кутикулы при опрыскивании декоративных растений 0,001 н. раствором бихромата (Негруцкий С. Ф. и др., 1981)

Растение	Толщина кутикулы, мкм	Накопление хрома, мг/г
Бересклет	7,5 ± 0,38	0,096 ± 0,012
Фатсхедера	7,1 ± 0,41	0,142 ± 0,090
Кардамон	1,7 ± 0,11	0,529 ± 0,080
Гибискус	4,7 ± 0,47	0,218 ± 0,040

27. Содержание фосфора в различных частях голубиноного гороха при повышении концентрации цинка в почве (У. С. Shukla, Raj H., 1980)

Вариант	Содержание фосфора, %			
	в старых листьях	в стеблях	в створках бобов	в зерне
Без добавления Zn	0,24	0,19	0,18	0,48
Добавление Zn:				
5 мг/кг	0,10	0,11	0,13	0,34
50 мг/кг	0,08	0,09	0,10	0,31

что имеет огромное практическое значение, так как позволяет заранее принять меры, исключаящие или сводящие к минимуму отрицательные последствия загрязнения почв тяжелыми металлами.

Отравление растений тяжелыми металлами может происходить не только за счет их поступления в организм через корни из загрязненных почв. Выпадение металлов из атмосферы на поверхность листьев также может сопровождаться отрицательной реакцией организма — угнетением фотосинтеза, усилением дыхания, торможением оттока метаболитов и т. д.

28. Влияние избытка одного элемента в почве на поглощение или

Элемент	N	P	K	Mg	Ca	S
N	↑ ₃	↓ ₄	↑ ₁ O ₁ ↓ ₁			↑ ↓
P	↑ ₅ O ₁ ↓ ₈	↑ ₃ ↓ ₁		↑ ₂	↑ ₅	O ₁
K	↑ ₄ ↓ ₁₀	↑ ₁	↑ ₄	↓ ₅	↑ ₁ O ₁ ↓ ₃	↑ ₁
Mg	↑ ₈ ↓ ₁		↓ ₁₄	↑ ₃	↑ ₁ ↓ ₅	O ₁
Ca	↑ ₄ ↓ ₂	↑ ₁ ↓ ₄	↓ ₁₂	↑ ₁ ↓ ₃	↑ ₂	↑ ₁ ↓ ₂
S	↓ ₁	↓ ₁	↑ ₁			↑ ₁
Na	↑ ₃ ↓ ₁		↑ ₁ ↓ ₈	↓ ₁	↓ ₁	
Fe	↑ ₁	↑ ₁ O ₁ ↓ ₄	↓ ₁			
Mn	↑ ₅ ↓ ₂	↑ ₂ ↓ ₃	↑ ₁ ↓ ₂	↓ ₂	↓ ₅	
B	↓ ₂	↑ ₁ ↓ ₁	↓ ₅		↓ ₃	
Zn	↑ ₂ ↓ ₁	↓ ₁₁			↓ ₃	
Cu	↑ ₁ ↓ ₂	O ₂ ↓ ₁	O ₁			
Mo		↓ ₁			↑ ₁	
Al	↓ ₁					

Примечание. ↑ — увеличивается; ↓ — уменьшается; O — остается неизменным.

При попадании загрязнителей на листья скорость их проникновения в организм зависит от толщины кутикулы (табл. 26).

По этому признаку металлы распределяются следующим образом: $Cd > Pb > Zn > Cu > Mn > Fe$, а по мобильности в растении: $Fe > Cu > Mn > Cd > Zn > Pb$.

При выращивании растений на почвах, загрязненных металлами, можно наблюдать существенное изменение содержания в них основных структурных элементов. Так, U. C. Shukla и H. Raj (1980) установили, что повышение концентрации цинка в супесчаной почве с pH 7,8, содержанием органического вещества 0,17% и подвижного цинка 0,46 мг/кг привело к снижению концентрации фосфора в растениях голубинового гороха (табл. 27).

В работах F. Gollmick et al. (1970) обобщен экспериментальный материал многих авторов, демонстрирующий взаимное влияние элементов при их избыточном содержании в почве (табл. 28). Так, цинк и молибден способствуют накоплению в растении азота, марганец — фосфора, медь — калия. В свою очередь фосфор уменьшает содержание цинка в растении.

Выявлена зависимость между обеспечением растений бором и поступлением в них ^{226}Ra (Алексеев Ю. В., 1978). Анализ корнеплодов Куузику из вариантов опыта с применением разных норм бормагниевого удобрения и некорневой подкормки борной кислотой из расчета 400 г/га показал, что с улучшением питания растений бором увеличивается содержание радия в корнеплодах (табл. 29).

Взаимное влияние элементов может усиливать или уменьшать фитотоксичность тяжелых металлов. Элементы, способствующие поступлению в растения тяжелых металлов, будут увеличивать их фитотоксичность и наоборот.

содержание другого элемента в растении (Gollmick F. et al., 1970)

Na	Fe	Mn	B	Zn	Cu	Mo	Al
			O ₁	↑ ₁		↑ ₁	
↑ ₁ ↓ ₁	↓ ₁	↑ ₁	↑ ₁ O ₁	↑ ₁ ↓ ₁	↑ ₂ ↓ ₁	↑ ₁	↑ ₁ ↓ ₁
↑ ₂ O ₁ ↓ ₂		↑ ₁ O ₁	↑ ₂	↑ ₁ ↓ ₁	↑ ₁		
↓ ₃	↑ ₁	↑ ₁ O ₁	↑ ₂			↑ ₁	
↑ ₁ ↓ ₂		O ₁					
↑ ₁							
	↑ ₂ O ₂	↑ ₁ ↓ ₃			↓ ₃	↑ ₂ ↓ ₁	
	↓ ₂	↑ ₁	↑ ₁ ↓ ₁				
			↑ ₂		↑ ₁		
		↓ ₂	↑ ₂	↑ ₁	↑ ₁ ↓ ₂		
	↓ ₃	↓ ₁			↑ ₂	↓ ₁	
	↓ ₁	↑ ₁				↑ ₁	

цифра — количество литературных источников.

29. Влияние борных удобрений на содержание ^{226}Ra в корнеплодах кормовой брюквы (Алексеев Ю. В., 1978)

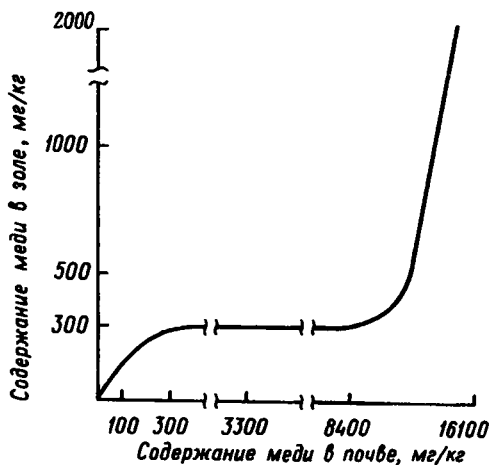
Вариант	Урожайность корнеплодов, т/га	Содержание ^{226}Ra , Бк на 1 кг сырого вещества
Контроль (РК --- фон)	57,2	0,15
Фон + 60 кг бормагниевого удобрения	48,1	0,23
Фон + 120 кг бормагниевого удобрения	41,0	0,44
Фон + некорневая подкормка бором	38,6	0,37

М. V. Gomezrodriguez, М. Gomez-Ortega, М. С. Alvarez-Tinaut (1981), изучая действие бора на поступление Cu, Fe, Mn, Zn в листья подсолнечника, установили, что бор по мере увеличения его концентрации в питательном растворе снижает накопление Mn, не оказывая влияние на Cu, Fe, Zn.

Проникновение тяжелых металлов в растения через корневую систему зависит от их функций внутри организма. Те элементы, которые входят в состав жизненно важных соединений, поглощаются из почвы растениями избирательно, их коэффициенты биологического поглощения (КБП), представляющие собой отношение содержания элемента в золе растения к его содержанию в почве, равны единице или больше. Другие элементы, биологическое значение которых трудно объяснить, как правило, имеют КБП меньше единицы. Однако все элементы, в том числе и тяжелые металлы, прежде чем включиться в обмен веществ, проходят следующие этапы: преодолевают пектоцеллюлозную мембрану клеточной оболочки, затем цитоплазматическую мембрану, толщу цитоплазмы и вакуольную мембрану. Этот путь может быть обусловлен простой диффузией через поры мембраны по градиенту концентрации, прохождением через поры мембраны с потоком растворителя, липоидной диффузией, диффузией с участием переносчика, обменной диффузией, активным метаболическим переносом элементов и пиноцитозом, который происходит за счет впячивания плазматической мембраны в наружных частях клетки. Образовавшаяся при этом полость втягивает раствор, окружающий клетку, а после смыкания протоплазмы в месте, которым полость сообщалась с раствором, образуется капля диаметром 0,07—0,1 мкм. Вещества, заключенные в эту каплю, постепенно рассасываются и усваиваются внутриклеточным содержимым.

Поглощение химических элементов растениями — процесс, в значительной степени регулируемый организмом в зависимости от характера строения и химического состава клеточных оболочек у разных растений; к тому же мембраны обладают биокаталитической активностью и этим осуществляют направленный перенос

рис. 4. Влияние содержания меди в почве на концентрацию ее в золе растений



веществ. Пассивная диффузия, хотя и имеет место, составляет 2—3% от всей массы усвоенных минеральных элементов.

Однако регулирование растением поглощения зольных элементов не носит абсолютного характера и имеет место только при питании из уравновешенных растворов с низкой концентрацией минеральных веществ. При повышении концентрации или нарушении ионного равновесия процессы регуляции в значительной степени подавляются и возникает корреляция между транспирацией и поглощением ионов (рис. 4).

Из путей поступления тяжелых металлов в растение следует остановиться на апоплазматическом и симплазматическом. Апоплазматический путь проходит по свободному пространству клеточных оболочек и межклетников по принципу диффузии и потока воды с растворенными в ней веществами. Этим путем в растение могут поступать случайные, ненужные для нормального метаболизма элементы. Таким образом, видимо, поступают тяжелые металлы, биологическое значение которых необъяснимо. Вероятность поступления в растения этих металлов возрастает с увеличением их содержания в почвенном растворе.

Симплазматический путь по непрерывной симплазме между клетками по плазмодесмам носит избирательный характер. Как правило, случайные или вредные соединения и ионы не перераспределяются в организме растения этим путем, так как блокируются в момент проникновения в плазму.

Наличие двух путей перемещения зольных элементов в растении определяет разные уровни содержания тяжелых металлов в органах растительного организма: корнях, стеблях, листьях, реп-

30. Содержание кадмия в различных органах пшеницы,
мг/кг сухой массы

Вариант	Зерно	Солома
Контроль	0,3	0,63
Осадок сточных вод (по 80 т/га в течение 5 лет)	1,30	1,65

31. Распределение свинца в растениях, выращенных на черноземе выщелоченном*
(Ильин В. Б. и др., 1980)

Анализируемая часть растения	Томат		Морковь	
	Контроль	Загрязненная почва	Контроль	Загрязненная почва
Корни	5,9	168	5,7	111,0
Стебли	3,7	33	—	—
Листья	8,7	33	2,9	21,0
Плоды	1,6	1,6	—	—
Корнеплод:				
ксилема	—	—	1,6	51,0
флоэма	—	—	0,7	5,1

* В почву внесено 1000 мг/кг Pb.

32. Содержание тяжелых металлов в различных органах растений картофеля
в фазы бутонизации и созревания, мг на 1 кг сухого вещества
(Гармаш Н. Ю., 1983)

Металл, до- за, мг/кг	Бутонизация		Созревание		
	Ботва	Корни	Клубни *	Ботва	Корни
Zn:					
0	22,2	33,7	3,5/2,3	19,1	59,4
1	48,6	94,6	15,7/11,8	40,7	189,7
4	71,5	110,4	20,9/20,5	72,7	795,7
16	128,0	745,0	34,7/33,7	169,0	2067,5
32	214,4	1580,0	45,6	418,2	2159,5
Pb:					
0	5,4	13,5	1,2/0,6	11,6	7,9
25	28,0	417,5	2,3/1,1	38,9	596,1
50	30,4	742,9	3,3/1,2	74,9	1264,9
100	46,4	1720,0	5,3/1,2	75,7	2458,2
200	39,54	1921,0	25,5/4,0	138,6	7512,2
Cd:					
0	0,5	2,3	0,7/0,2	0,8	0,8
0,5	38,0	67,9	1,5/1,1	46,5	134,8
2	56,6	442,8	2,1/1,2	111,7	432,9
8	142,1	1313,5	2,8/1,3	216,6	1496,8
16	128,1	1409,9	2,9/1,4	267,9	2732,8

* В числителе — содержание металла в клубнях с кожурой; в знаменателе — в очищенных клубнях.

репродуктивных частях. В вегетативные части растений ионы металлов поступают преимущественно апоплазматическим путем, а в репродуктивные органы — симплазматическим. Биологический фильтр симплазмы защищает растения от неконтролируемого накопления тяжелых металлов.

Анализ золы различных частей растения показывает, что тяжелых металлов больше содержится в корнях, затем идут стебли и листья и, наконец, семена, клубни, корнеплоды. Иногда содержание тяжелых металлов в корнеплодах сопоставимо с их содержанием в листьях и стеблях. Это объясняется тем, что на корнеплоде имеются корни с проводящей системой, пронизывающей его толщу. Проводящая система растений, представленная ксилемой и флоэмой, обеспечивает различные пути транспорта метаболитов и воды с растворенными в ней солями. По ксилеме тяжелые металлы с транспирационным током апоплазматическим путем могут проникать в корнеплод, поэтому содержание в нем тяжелых металлов будет зависеть от объема проводящих сосудов ксилемы и концентрации тяжелых металлов в растворе, находящемся в этих сосудах. Наиболее чистыми от тяжелых металлов будут клубни, так как они не имеют проводящих пучков ксилемы. Их загрязнение обусловлено преимущественно диффузией через кожуру, контактирующую с почвой, содержащей тяжелые металлы.

J. Brüggenmann, H. D. Ocker, W. Bergthaffer (1983) изучали содержание тяжелых металлов в кулинарных изделиях из картофеля в зависимости от способа удаления кожуры. Независимо от способа очистки клубня содержание кадмия и цинка после очистки снижалось на 20%, никеля — на 40—50%, а свинца — на 80—90%. Это говорит о том, что цинк и кадмий попадают в клубень, видимо, симплазматическим путем через флоэму вместе с органическими соединениями, поступающими из листьев. Частично таким путем идет поступление никеля.

Загрязнение клубня свинцом происходит в результате диффузии за счет контакта с загрязненной почвой. Поэтому практически весь свинец задерживается в коже клубня.

Существенно различаются по содержанию металлов ксилема и флоэма корнеплода моркови, которые очень хорошо дифференцированы. По данным Г. А. Гармаш (1982), в центральной части корнеплода на загрязненных кадмием почвах содержалось 5,33 мг, а во флоэме только 0,77 мг, в то время как во всем корнеплоде концентрация кадмия была 1,4 мг на 1 кг сухого вещества. Такая же зависимость наблюдалась и по содержанию свинца: в ксилеме — 50,9 мг/кг; во флоэме — 5,13 мг/кг; во всем корнеплоде — 11,1 мг/кг.

Накопление тяжелых металлов различными частями растений показано в табл. 30—33.

**33. Содержание тяжелых металлов в различных органах редиса
(Kloke A., Egels W., 1976)**

Внесено за 1 год, кг/га	За 11 лет *	Содержание металлов (за последний год), мг на 1 кг сухого вещества	
		Корнеплод	Ботва
Сu:			
0	0	3,1	6,7
30	330	3,2	26,5
60	660	3,1	37,2
Mn:			
0	0	15,0	83,0
20	240	25,0	188,0
40	480	42,0	302,0
Zn:			
0	0	50,0	80,0
10	150	193,0	241,0
20	300	255,0	423,0

* В 1972 г. в варианте с Mn доза удобрения была увеличена в 2 раза; в варианте с Zn вместо 10 кг внесено 50 кг, а вместо 20 кг — 100 кг.

Огромное по сравнению с другими частями растений накопление металлов в корнях объясняется тем, что при проникновении в плазму происходят инактивация и депонирование значительных количеств тяжелых металлов, видимо, в результате образования малоподвижных соединений с органическим веществом.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Атомная абсорбция

Физические основы метода. Значительный прогресс в изучении микроэлементов и тяжелых металлов был достигнут после открытия и практической реализации атомно-абсорбционного спектрофотометрического метода, обладающего целым рядом достоинств: чувствительностью, избирательностью, высокой производительностью, достаточно хорошей воспроизводимостью результатов и простотой выполнения анализов.

Атомно-абсорбционный анализ был предложен в 1955 г. и сразу же нашел широкое применение при исследовании почв, растений и удобрений. Этот метод анализа обеспечивает предел обнаружения многих элементов на уровне 0,1—0,01 мкг/мл, что во многих случаях дает возможность анализировать почвы и растения без предварительного концентрирования элементов. Метод позволяет

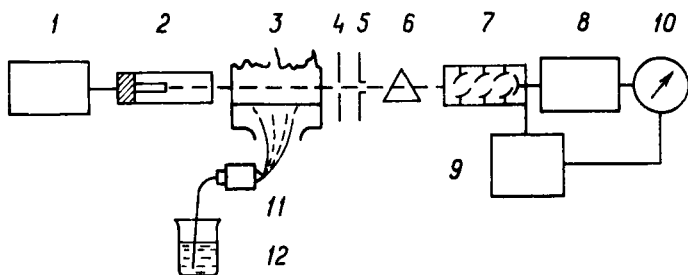


Рис. 5. Схема устройства атомно-абсорбционного спектрофотометра: 1 — источник питания спектральной лампы с полым катодом; 2 — спектральная лампа; 3 — пламя атомизатора; 4 — модулятор; 5 — щель монохроматора; 6 — монохроматор; 7 — фотоумножитель; 8 — блок питания фотоумножителя (ФЭУ); 9 — усилитель; 10 — регистрирующий прибор; 11 — распылитель атомизируемого раствора; 12 — раствор.

в настоящее время определить до 70 элементов, преимущественно металлов.

При контроле загрязнения природных объектов тяжелыми металлами, а также для изучения их поведения в почвах и растениях атомно-абсорбционный метод стал практически основным в этих исследованиях. Он позволяет сравнительно просто определять, не используя в качестве горючего ацетилен или пропан, следующие элементы: Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Cd, Hg, As, Se. Однако им нельзя определить основные биогенные элементы — N, P, S и др.

Чувствительность прямого определения в почвах и особенно в растениях ряда элементов еще недостаточна, что заставляет использовать специальные приемы концентрирования металлов в анализируемом растворе.

Метод атомной абсорбции, сокращенно АА-метод, основан на использовании способности свободных атомов определенных элементов селективно поглощать резонансное излучение определенной для каждого элемента волны. На рис. 5 приведена принципиальная схема устройства атомно-абсорбционного спектрофотометра. Источником излучения для анализируемого элемента в нем являются специальные лампы с полым катодом или шариковые лампы, помещаемые в высокочастотный генератор. Лампы с полым катодом могут быть изготовлены для определения одного или нескольких элементов. В последнее время делают лампы повышенной яркости свечения, что увеличивает чувствительность метода. Эти лампы отличаются от обычных ламп с полым катодом наличием дополнительного разряда на выходе из полости катода, где находится облако невозбужденных паров. Лампы с повышенной яркостью позволяют вести определение при малой щели монохрома-

тора и при небольших напряжениях на фотоумножителе, что уменьшает отношение сигнал—шум.

Шариковые лампы, изготовленные в виде стеклянного (из кварцевого стекла) шарика, содержат небольшое количество определяемого элемента. Яркость свечения шариковой лампы можно регулировать током, подаваемым на высокочастотный генератор, обеспечивая свечение, которое по яркости превосходит свечение обычных ламп с полым катодом.

АА-метод отличается от эмиссионного метода более выраженной селективностью и повышенной стабильностью показаний, мало зависящей от интенсивности пламени и изменения его температуры. Если вероятность наложения линий в эмиссионном спектральном анализе равна 2,5%, то при атомно-абсорбционном в тех же условиях она равна 0,04%. 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 растворенная проба, идет термическая диссоциация молекул и образование свободных атомов. Важно, чтобы при этом большинство атомов находилось в нормальном, невозбужденном состоянии. Такие атомы способны поглощать излучение внешнего стандартного источника света, если его энергия будет способствовать переходу энергии атома с нижнего энергетического состояния (основного) на более высокое.

Световой поток от спектральной лампы проходит через пламя горелки и монохроматор. Между пламенем и монохроматором помещается диафрагма, позволяющая уменьшать щель, через которую свет проходит на монохроматор, а от него — на фотоэлектрический детектор. Сигнал, получаемый с детектора, усиливается специальным усилителем и регистрируется стрелочным гальванометром или цифропоказывающим индикатором, который может быть связан с печатающим устройством. В последнем случае процесс анализа можно автоматизировать, если обеспечить прибор автоматическим приспособлением для смены анализируемых проб.

В случае термического равновесия поглощение света в пламени зависит от соотношения атомов, находящихся в возбужденном и основном состояниях. Последнее определяется формулой Больцмана

$$N_m/N_n = (g_m/g_n)e^{-[(E_m - E_n)/KT]},$$

где N_m , N_n — число атомов в возбужденном и основном состояниях; g_m , g_n — статистический вес рассматриваемых состояний; K — постоянная Больцмана; E_m , E_n — соответствующие энергетические состояния атомов; T — абсолютная температура пара; e — основание натуральных логарифмов.

При температурах от 2000 до 5000 К отношение числа атомов, находящихся в возбужденном состоянии, к числу атомов в основном состоянии очень мало, т. е. число атомов, способных поглощать резонансные линии, будет практически равно общему числу атомов определяемого элемента.

Закон атомной абсорбции аналогичен закону светопоглощения в молекулярной спектрофотометрии и характеризуется экспоненциальным убыванием интенсивности проходящего света G в зависимости от длины пламени l и содержания металлов C . В определенном интервале концентраций поглощение света атомами подчиняется закону Ламберта—Бугера—Бера

$$I = I_0 \cdot 10^{-K_\lambda C l},$$

где I_0 — интенсивность источника света; I — интенсивность излучения после атомной абсорбции; K_λ — коэффициент поглощения света; C — концентрация металла в растворе; l — длина пламени (зона поглощения).

Для увеличения зоны поглощения используют специальные горелки с продольной щелью, а также многократное (до трех раз) прохождение луча через пламя.

В атомной абсорбции коэффициент поглощения является основной характеристикой, описывающей свойства линий поглощения. Для некоторых элементов он измеряется величиной $n \cdot 10^8$, так Mg и Cd имеют $K_\lambda = 2,4 \cdot 10^8$. Для спектрофотокolorиметрических измерений коэффициенты светопоглощения в водных растворах выражаются величинами $n \cdot 10^5$. Сопоставление величин коэффициентов этих двух методов говорит о большом преимуществе первого из них.

Для определения концентрации металла в растворе при определении АА-методом предварительно строят градуировочный график, так как прямолинейная зависимость оптической плотности от содержания атомов в растворе сохраняется при отсутствии влияния посторонних элементов на поглощение, а также при низких значениях содержания анализируемого элемента. По мере увеличения концентрации кривая градуировочного графика склоняется к оси абсцисс.

В табл. 34 даны ориентировочные значения, они во многом зависят от конкретного прибора и могут иметь иные величины. Для повышения чувствительности в каждом конкретном случае подбираются условия атомной абсорбции, которые заключаются в выборе состава горючей смеси, участка пламени горелки, регулирования подачи окислителя в пламя. Так, установлено, что хром лучше определять в условиях восстановленного пламени, получаемого за счет увеличения подачи ацетилена или уменьшения подачи воздуха.

34. Интервал линейной зависимости оптической плотности D от концентрации C и чувствительность определения элементов

Элемент	Интервал линейной зависимости D от C , мкг/мл	Чувствительность определения элементов, мкг/мл на 1% поглощения	Элемент	Интервал линейной зависимости D от C , мкг/мл	Чувствительность определения элементов, мкг/мл на 1% поглощения
Zn	0,02—3	0,02	Ni	0,1—2	0,1
Cu	0,02—10	0,02	Pb	0,2—30	0,2
Cd	0,01—3	0,01	Cr	0,1—20	0,1

При переходе от низких концентраций к высоким, для того чтобы не разбавлять пробы и не останавливать из-за этого работу прибора, можно уменьшить зону поглощения за счет изменения положения горелки, повернув ее на 90° к источнику излучения.

Методические вопросы атомно-абсорбциометрического анализа.
Чувствительность. Она определяется наклоном линейной части калибровочной кривой. Очевидно, чем круче расположена эта часть кривой в системе координат, тем больше чувствительность и тем контрастнее изменяется абсорбция при изменении концентрации элемента в анализируемом растворе.

Характеристическая концентрация C_x (введена для характеристики чувствительности определения) — концентрация элемента в растворе, соответствующая светопропусканию, равному 99%.

Для повышения чувствительности в атомно-абсорбциометрическом определении прибегают к следующим приемам: оптимизируют условия атомизации подбором соответствующего горючего и изменением соотношения горючее: окислитель, выбором высоты пламени, введением специальных добавок; повышают яркость свечения бескатодной спектральной лампы, используя узкополосные источники или применяя малые токи при работе с лампами с полым катодом и газоразрядной лампой; увеличивают количество аэрозоля, проходящего в единицу времени через атомизатор, повышая его дисперсность; уменьшают щель монохроматора для лучшего выделения резонансной линии от других близких по длине волны линий.

Предел обнаружения. Возможность определения очень низких концентраций элемента ограничена не только слабостью аналитического сигнала, но и уровнем шумов, на фоне которых этот сигнал измеряется. Пределом обнаружения называется минимальная концентрация элемента, которую можно определить с заданной статистической достоверностью. Обычно это критерий трех сигм. Пределом обнаружения считают аналитический сигнал, равный утроенному значению стандартного отклонения флюктуаций

фона. Его устанавливают многократным измерением абсорбционного сигнала нулевого раствора. Для этого либо снимают 15—20 показаний цифрового регистратора, либо в течение 30—60 с записывают «шумовую дорожку».

Понизить предел обнаружения можно тщательным подбором условий анализа: оптимизируя соотношение сигнал:шум; используя максимальную яркость свечения источника; устанавливая максимальную (возможную) ширину щели; минимизируя неселективное поглощение и его флюктуации.

При спектрометрии с многократным прохождением луча через пламя атомизатора, сопровождающимся большими потерями света, следует перенастраивать прибор на однолучевую систему анализа.

Воспроизводимость. Условия анализа меняются во времени в результате различных причин. Поэтому результаты повторных измерений отличаются друг от друга. Важно, чтобы эти различия были несущественными.

Если провести серию единичных определений концентрации элемента в одной и той же пробе, а затем обработать полученные результаты, найдя среднее значение концентрации и стандартное отклонение, то, используя полученный результат, можно определить коэффициент вариации.

Воспроизводимость характеризуется этим коэффициентом:

$$V = (S/A) 100\%,$$

где S — стандартное отклонение; A — среднеарифметическое значение концентрации.

Чем меньше коэффициент, тем выше воспроизводимость результатов анализа. Воспроизводимость зависит от стабильности работы атомизатора, источника излучений и регистрирующего устройства (детектора).

Устранение мешающего действия элементов. При анализе природных объектов, состоящих из большого набора элементов, возможно взаимное мешающее действие их при атомно-абсорбциометрическом анализе. Это связано с тем, что время пробега частиц аэрозоля от основания горелки до области оптической оси излучателя очень мало. В присутствии мешающих компонентов, которые блокируют или связывают анализируемый элемент, этого времени недостаточно для эффективной атомизации. Поэтому часто необходимо прибегать к различным приемам, снижающим мешающее действие элементов. В табл. 35 приведены различные добавки, улучшающие условия анализа некоторых элементов.

35. Добавки, обеспечивающие устранение мешающего действия некоторых элементов (Хавезов И., Цалев Д., 1981)

Определяемый элемент	Мешающий компонент	Добавка	Механизм действия добавки
Mg, Ca, Sr, Ba	PO_4^{3-} , Al, Si	1–2% $LaCl_3$	Освобождающая
Fe, Mn	Si	0,2% $CaCl_2$ или $BaCl_2$	То же
Mo, V	Ca	0,2% $AlCl_3$	»
Ca	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	»
Fe	Цитрат-ион	H_3PO_4	»
Sr, Mo	Ca, Fe	1–2% Na_2SO_4	Испаряющая
Sr	Многие элементы	1% NH_4 , F + 0,2% Na_2SO_4	Испаряющая + + защитная
Sr, Mo, W	То же	1–2% Na_2SO_4	Испаряющая
Mg, Ca, Sr, Ba	PO_4^{3-} , Si, Al	0,2% $LaCl_3$ + + 1% ЭДТА	Освобождающая + + защитная

Извлечение металлов из почв для АА-метода. Метод извлечения металлов из почвы зависит от того, какую по подвижности, а следовательно, доступности растениям форму их мы собираемся определять: валовую (общее содержание), кислоторастворимую, обменную, органоминеральную или растворимую в воде.

Для определения валового содержания металлов в почве ее предварительно озоляют в муфеле при 400...500° С в течение нескольких часов. Затем тщательно растирают в агатовой ступке до состояния тонкой пыли, которую обрабатывают царской водкой, нагревая до кипения в термостойком стакане, накрытом часовым стеклом, и кипятят в течение 30 мин. Далее содержимое стакана разводят дистиллированной водой и фильтруют. Фильтрат переносят в мерную колбу, доводят до определенного объема водой и анализируют. В. Н. Olson, I. Thornton (1982) для определения валового содержания металлов в почве предлагают обрабатывать ее концентрированной HNO_3 при соотношении почва — кислота 1:4, помещая эту смесь в термостат при 105° С на 1 ч. Авторы таким способом извлекали из почвы цинк, кадмий и свинец.

При определении кислоторастворимых форм металлов обычно используют 1 М раствор соляной или азотной кислоты (соотношение почва — раствор кислоты 1:10). После обработки воздушно-сухой пробы кислотой на плитке с выпариванием почвы досуха почву повторно заливают кислотой и нагревают. Далее через фильтр «синяя лента» переносят в мерную колбу, где фильтрат доводят до определенного объема и анализируют.

Обменные формы металлов извлекают из почвы ацетатно-буферными растворами с разным значением рН. Чем кислее ацетатно-буферный раствор, тем больше обменных форм металлов он извлекает из почвы. Y. K. Soop, T. E. Bates (1982) определяли в поч-

36. Условия извлечения металлов из почв * (Selvarajah N. et. al., 1982)

№ п/п	Экстрагент	Отношение почвы к экстрагенту	Время взаимодействия твердой и жидкой фаз, мин
1	1 н. раствор NH_4OH с pH 4,6	1:10	60
2	0,05 н. раствор HCl	1:2	5
3	0,01 н. раствор Na_2 этилен диаминтетрауксусной кислоты + 1 М раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (pH 8,6)	1:2	30
4	0,01 М раствор CaCl_2	1:4	30
5	0,2 М раствор MgSO_4	1:5	30

* Проводился анализ почв с рисовых полей на содержание цинка и меди.

вах разные формы металлов: обменную, комплексную и кислоторастворимую. Они считают, что комплексные формы представлены соединениями металлов с органическим веществом, кислоторастворимые — преципитатами. Для извлечения обменных форм металлов использовали 1 М раствор ацетата аммония, комплексные формы извлекали 0,125 М раствором ацетата меди, а кислоторастворимые — 1 М раствором HNO_3 .

Металлы, находящиеся в почвенном растворе (в динамическом равновесии с легкообменными формами металлов), извлекают дистиллированной водой. Их содержание очень мало и, как правило, без предварительного концентрирования не может быть определено даже методом атомной абсорбции. При определении разных по подвижности форм металлов в почве анализ начинают с водной вытяжки, затем ту же навеску обрабатывают, извлекая обменные формы, комплексные и, наконец, — кислоторастворимые.

У. К. Soon, Т. Е. Bates (1982) использовали в своей работе следующую технологию извлечения металлов из почвы. Отношение почвы к экстрагенту было 1:10. Извлечение обменных форм производили ацетатом аммония с pH 7, продолжительность взаимодействия раствора с почвой 2 ч. Далее почву при том же соотношении фаз обрабатывали ацетатом меди на встряхивателе 16 ч и после этого экстрагировали азотной кислотой 24 ч.

Набор экстрагентов, их концентрации и химический состав, отношение почвы к экстрагенту, время взаимодействия твердой и жидкой фаз могут меняться в широких пределах в зависимости от объекта исследования и его целей (табл. 36). По способности извлекать цинк и медь экстрагенты располагаются в виде следующего ряда: $3 > 1 > 2 > 5 > 4$ (номера экстрагентов в табл. 36).

Основная задача при подборе экстрагентов, их концентрации и времени взаимодействия — поиск наиболее доступных растениям форм металлов в почве, содержание которых дает более высокий

коэффициент корреляции с их концентрацией в листьях и стеблях растений.

Концентрирование металлов для определения их АА-методом. Чем подвижнее форма металла в почве, тем меньше ее концентрация. Поэтому определение валового содержания металлов значительно проще, так как в большинстве случаев не требует их концентрирования.

Задача концентрирования упрощается, когда необходимо определить один элемент. Для него можно подобрать наиболее эффективные условия извлечения. Однако при осуществлении контроля за состоянием загрязнения почв, вод, растений и удобрений тяжелыми металлами, когда нас интересует, как правило, несколько элементов (иногда 10 и более), осуществление их последовательного извлечения и концентрирования резко увеличивают затраты времени и средств на проведение массовых анализов. К тому же мы не можем использовать преимущества, которые дает атомно-абсорбционная спектрофотометрия, позволяющая определять несколько элементов, находящихся в одном растворе. Поэтому предпочтение отдается тем методам, которые позволяют извлекать и концентрировать сразу несколько элементов из одной навески. Конечно, в данном случае полнота извлечения отдельных элементов страдает, и экспериментаторы идут на некоторое ухудшение качества информации, которое может оправдывать только значительное повышение ее количества за счет увеличения производительности анализа.

Концентрирование элементов в растворе может производиться разными методами. Наиболее простым является концентрирование выпариванием, но оно не всегда может быть использовано, так как наряду с интересующими нас элементами происходит повышение концентрации других элементов и часто до таких значений, что данный прием делает невозможным проведение анализа.

Наиболее часто используют метод концентрирования с помощью экстракции в органические растворители. Этот метод предусматривает перевод элемента в такое соединение или состояние, которое обеспечивает наибольшую полноту его извлечения в экстрагирующее вещество. При этом достигается полная или частичная очистка от сопутствующих элементов, которые могут мешать анализу.

Другим методом концентрирования и извлечения элементов из раствора является их осаждение или соосаждение элементом-носителем. Наибольший интерес представляет осаждение органическими соосаждителями. Применяют для концентрирования также сорбцию на ионообменных смолах.

Содержание в почвах кобальта очень незначительное, поэтому

прямое определение его практически невозможно из-за низкой концентрации и мешающего действия других элементов, находящихся в почве и вызывающих неселективное поглощение света. Н. А. Чеботарева (1983) предлагает использовать для определения кобальта в почвах получение его комплекса с 2-нитрозо-1-нафтолом в присутствии маскирующего раствора, состоящего из лимоннокислого и уксуснокислого натрия и перекиси водорода, с последующей экстракцией его в изоамиловый эфир уксусной кислоты. Определение кобальта осуществляют прямо из эфирного экстракта в воздушно-ацетиленовом или воздушно-пропанбутановом пламени.

Подвижные (обменные) формы кадмия рекомендуется извлекать из почвы 1 н. раствором азотнокислого калия при отношении почва — реагент 1:10. Для экстракции кадмия к 50 мл раствора добавляют 5 мл 10%-го раствора аскорбиновой кислоты, 5 мл 10 н. раствора серной кислоты, 1 мл 1М раствора иодида калия и 10 мл метилизобутилкетона. После 3 мин встряхивания и разделения фаз из органической фазы производят реэкстракцию кадмия 5 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты и в ней определяют элемент АА-методом.

Для определения Zn, Cd, Pb, Fe, Ni и Co в почвенных вытяжках требуется коррекция неселективного поглощения. В вытяжках Cu, Zn, Pb, Mn и Fe определяют с добавкой 1%-й этилендиаминтетрауксусной кислоты прямым методом.

В качестве экстрагентов для концентрирования часто используют тетраметилендитиокарбамат аммония (АПДК) или гексаметилендитиокарбамат гексаметиленаммония (ГМДТК). Особенно привлекают методики с групповым концентрированием нескольких элементов, например Pb, Ni и Co с АПДК или Cu, Ni и Co с ГМДТК и др.

В качестве реагентов для концентрирования методом осаждения определенным интерес представляет этанольный раствор 8-оксихинолина, позволяющий из ацетатнобуферного раствора извлекать Cd, Co, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Mo, Ni, Ti, U, Zn.

Определение ртути методом холодных паров. Ртуть при комнатной температуре выделяет пары, содержащие элемент в атомном состоянии, поэтому для определения ее в природных объектах нет необходимости прибегать к пламенному атомизатору. Это дает возможность определять элемент, переводя его химическим способом в металлическое состояние и пропуская холодные пары ртути через специальное устройство в виде трубки с кварцевыми окнами по торцам. Для перевода ртути в двухвалентное состояние пробу обрабатывают окислителями — азотной кислотой или перманганатом калия. Избыток окислителя восста-

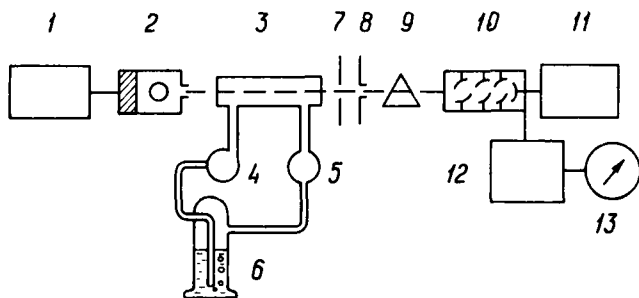


Рис. 6. Схема устройства для определения ртути с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра:

1 — источник питания; 2 — высокочастотный генератор с шариковой ртутной лампой; 3 — трубка с кварцевыми окнами; 4 — насос; 5 — осушитель; 6 — барботер с раствором, содержащим ртуть; 7 — модулятор; 8 — щель монохроматора; 9 — монохроматор; 10 — ФЭУ; 11 — блок питания ФЭУ; 12 — усилитель; 13 — регистрирующий прибор

наливают солянокислым гидроксиламином. Полученный кислый раствор помещают в барботер, находящийся в замкнутой системе, соединенной с насосом и трубкой, через которую проходит луч от спектральной ртутной лампы (рис. 6). Ртуть в барботере восстанавливается до металлического состояния добавлением раствора хлорида двухвалентного олова и иодида калия. Через барботер с помощью насоса прокачивают воздух, который захватывает пары ртути и несет их через осушитель и трубку. Так как система замкнута, циркуляция паров ртути может продолжаться до тех пор, пока детектор прибора даст четкое показание величины абсорбции. После окончания анализа систему продувают, удаляя пары ртути. Данный метод позволяет определять ртуть, начиная с концентрации 10^{-9} г.

Эмиссионный метод

Пламенно-фотометрический метод определения металлов основан на эмиссии атомов в пламени газовой горелки, в которую поступает аэрозоль, состоящий из мельчайших капелек анализируемого раствора с окислителем и горючим газом (ацетиленом, пропаном и т. д.). Под действием высоких температур легкоионизируемые атомы металлов начинают излучать свет определенной длины волны. По интенсивности свечения можно определять количество элемента в растворе. Метод пламенной фотометрии применяется для определения щелочных и щелочно-земельных элементов. Из тяжелых металлов этим методом можно определять рублий, цезий, стронций.

Рубидий окрашивает пламя в красно-фиолетовый цвет, в спектре имеются характерные линии рубидия 421,6 и 420,2 нм. Соли цезия окрашивают пламя в фиолетово-голубой цвет, его характерные линии имеют длину волны 459,3 и 455,5 нм. Стронций окрашивает пламя в фиолетовый цвет, его характерные линии 460,7 нм.

Для анализа используются специальные приборы, так называемые пламенные фотометры. В режиме эмиссии могут работать и атомно-абсорбциометрические фотометры, при этом отключается система питания спектральных ламп и включается модулятор на пути светового пучка, идущего от атомизатора на дифракционную решетку, а от нее — в фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). Таким образом излучение пламени преобразуется в электрический ток, измеряемый микроамперметром.

Недостатками пламенно-фотометрического метода являются большая зависимость показаний прибора от температуры пламени, существенное наложение соседних линий спектра, которое составляет около 2,5%, а отсюда сильное влияние на определение мешающих элементов, особенно, когда их концентрация в растворе во много раз превосходит концентрацию определяемого элемента.

Эмиссионное определение стронция можно проводить с использованием высокотемпературного пламени на фотометрах с кварцевой оптикой. На определение влияет концентрация натрия, калия и кальция, которые усиливают излучение и завышают показания прибора. Марганец, железо, кремнезем, фосфаты, сульфаты и аммоний подавляют излучение стронция. Для устранения помех рекомендуются осаждение железа, алюминия, фосфора водными растворами аммиака, отделение стронция от мешающих элементов различными способами или введение в пробу и стандарты солей лантана. Для повышения точности определения рекомендуется использовать метод добавок и концентрирование проб.

Возможности эмиссионного метода определения металлов значительно расширились с появлением так называемых плазмотронов, в которых температура плазмы достигает 10 000 К. При такой температуре можно получить эмиссию атомов не только щелочных и щелочно-земельных элементов, но и других металлов, таких, как Ti, Cr, Cu, Mo, Co, Ni и т. д. Современные плазмотроны позволяют определять до 50 и более элементов с пределом обнаружения от менее 1 до 100 нг/мл. В связи с этим подобные приборы становятся основным инструментом при контроле загрязнения окружающей среды.

Высокотемпературная плазма получается в результате прохождения струи аргона через индукционную катушку высокочастотного генератора, где он разогревается до нескольких тысяч градусов по Кельвину. Анализируемая проба в виде аэрозоля, по-

37. Элементы, которые можно определять на плазмотронах

Обнаруживаемая концентрация, нг/мл	Элемент											
I	B	Ba	Be	Ca	Dy	Mg	Mn	Os	Sr	Ti	V	Zn
1--5	Ag	Cd	Cr	Cu	Eu	Fe	La	Li	Mo	Pd	Zr	
5--10	Al	Au	Bi	Co	Cd	Hf	Hg	Re	Ru	Si	Th	
10--20	As	K	Nd	Ni	P	Pb	S	Sb	Se	Sn	W	
20--50	C	Ce	Ga	Ge	In	Na	Pt	Rh	Ta	Tl	Te	
50--100	U											

падая в плазму, разбивается на отдельные атомы, которые под действием температуры возбуждаются и испускают электромагнитное излучение, характерное для каждого элемента. Излучаемый свет затем проходит через спектрометры. Они разбивают его на составляющие излучения, исходящие от различных возбужденных атомов элементов, и направляют на соответствующие фотоумножители. Таким образом излучения преобразуются в электрический ток, сила которого будет зависеть от яркости свечения, а последняя — от концентрации элемента в пробе. Ток каждого фотоумножителя интегрируется и затем в виде чисел передается на компьютер для обработки и распечатки данных анализа.

В современных плазменных спектрофотометрах используется несколько полихроматоров, обеспечивающих хорошую чувствительность и разрешающую способность в разных областях спектра: от дальнего ультрафиолета до видимой области спектра и ближнего инфракрасного излучения. Такие приборы позволяют определять 30—35 элементов в одной пробе менее чем за 1 мин.

Уровни обнаружения элементов на современных эмиссионных спектрометрах приведены в табл. 37.

Полярографический метод

Это электрохимический метод качественного и количественного анализа. Определение элементов и их концентраций полярографическим методом состоит в изучении поляризационных кривых, полученных при электролизе растворов, которые содержат электровосстанавливающиеся или электроокисляющиеся вещества, при соблюдении определенных условий и применении специальных электродов. Полярография была предложена Я. Гейровским в 1922 г., получившим за это Нобелевскую премию по химии, и затем развита А. Н. Фромкиным и другими исследователями.

В основе полярографии лежит зависимость между характером поляризации рабочего электрода и составом раствора, в котором

он находится. Полярограммы вычерчиваются в координатах, соответствующих основному переменному, которые характеризуют ход процесса. Нижний предел определяемых концентраций составляет 10^{-5} — 10^{-6} моль/л, что позволяет определять миллионные доли грамма вещества в 1 мл испытуемого раствора.

Для получения полярограмм исследуемый раствор помещают в ячейку с поляризуемым микроэлектродом и неэлектризуемым электродом. В качестве поляризуемого электрода чаще всего используют ртутно-капающий электрод. Идущая на нем электродная реакция не вызывает в растворе заметных химических изменений и заметной разности потенциалов, потому что поляризуемый электрод всегда значительно меньше неполяризуемого.

Поляризацией электрода называется процесс изменения значения равновесного электродного потенциала при прохождении через электрод постоянного электрического тока. Причиной ее может быть либо изменение значения нормального электродного потенциала E_0 , либо изменение концентрации потенциалобразующих ионов в приэлектронном слое.

Если потенциал электрода $E_{\text{пост}}$ плавно изменять в отрицательном (или положительном) направлении, то при определенном его значении, достаточном для начала восстановления (или окисления), ионы исследуемого вещества вблизи поляризуемого электрода начинают разряжаться и их концентрация вблизи электрода падает. В приэлектродном пространстве образуется разность концентраций, которая вызывает диффузию ионов к поверхности поляризуемого электрода. В цепи полярографа возникает ток. При дальнейшем изменении потенциала ток растет и с течением времени достигает предельного значения, определяемого исходной концентрацией деполаризатора. Потенциал, соответствующий средней величине предельного тока, называется потенциалом полуволны $E_{1/2}$ и характеризует природу деполаризатора.

Если в растворе имеется несколько элементов (или соединений), способных вызывать деполаризацию при различных потенциалах на поляризуемом электроде, то, изменяя потенциал электрода, можно получить несколько волн, характеризующих полярографический спектр. Каждая волна будет иметь свой потенциал полуволны и диффузионный ток. По этим параметрам можно определить природу деполаризатора и его концентрацию в растворе, так как сила диффузионного тока при постоянной величине диффузионного слоя прямо пропорциональна исходной концентрации данного иона в электролите.

Поляризационная кривая, отражающая влияние концентрации поляризации, имеет вид, представленный на рис. 7.

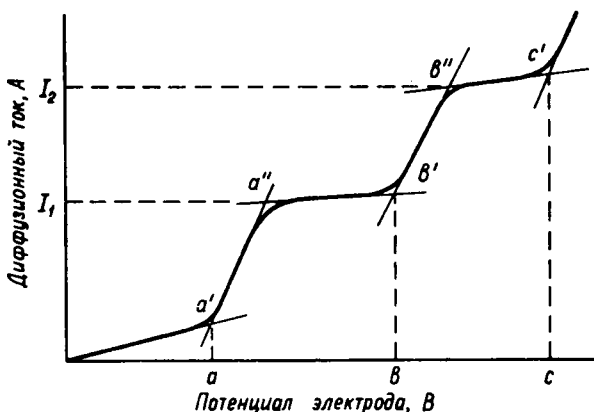


Рис. 7. Поляризационная кривая

Разряд иона может начаться только при достижении определенного потенциала на электроде. Поэтому на полярограмме после разряда ионов одного депольризатора, сопровождающегося заметным возрастанием диффузионного тока, наступает период, когда ток стабилизируется, а потенциал продолжает увеличиваться до тех пор, пока не достигнет величины, достаточной для разряда ионов следующего элемента, что сопровождается дальнейшим увеличением тока и т. д.

Полярографированию поддаются практически все ионы металлов, многие анионы, неорганические и органические вещества, способные к электрохимическому окислению или восстановлению.

Достоинства полярографии заключаются в возможности, во-первых, аналитически определить несколько металлов, содержащихся в растворе без предварительного разделения; во-вторых, осуществить практически неограниченное количество повторных определений при использовании одной и той же пробы, так как в процессе анализа не происходит ее потери.

При определении количества металлов в растворе прибегают к методам калибровочных кривых, стандартных растворов и добавок.

Между величиной диффузионного тока и высотой волны существует функциональная связь. Поэтому первую величину можно оценивать по второй, а между высотой волны и концентрацией существует связь, выражаемая формулой $h = KС$. Высота волны находится в такой же зависимости от концентрации определяемого элемента, как и величина предельного тока K .

При использовании метода калибровочных кривых готовят ряд стандартных растворов, отличающихся друг от друга концентра-

циями. Снимая полярограммы этих растворов, устанавливают связь между высотой волны и концентрацией. По полученным данным строят калибровочный график, где на одной из координат откладывают высоту волны (мм), а на другой — концентрацию элемента в растворе (мкг/мл или мг/мл).

Метод стандартных растворов состоит в том, что анализ начинают с исследуемых растворов, а затем двух-трех стандартных, подобранных по концентрациям, близким к определяемой. Дальше проводят расчет концентрации по формуле

$$C_x = 2h_x/h_1 C_2 + h_2 C_1,$$

где C_x — искомая концентрация в анализируемом растворе; h_x — высота волны элемента в анализируемом растворе; h_1 и h_2 — высоты волн стандартных растворов; C_1 и C_2 — концентрации элемента в стандартных растворах.

Метод добавок предусматривает введение в анализируемый раствор типового раствора чистого соединения определяемого элемента до увеличения высоты волны примерно вдвое по сравнению с высотой волны в исходной пробе.

В этом случае стандартным раствором служит анализируемая проба с увеличенной за счет добавки концентрацией определяемого элемента.

Для последующего расчета определяют: h_x — высоту волны исходной пробы; H — высоту волны после добавления типового раствора; $h = H - h_x$ — разность высот волн; C_m , u_m — соответственно концентрацию и объем введенной в анализируемый раствор добавки; u_n — объем исследуемого раствора в полярографической ячейке.

Тогда увеличение концентрации C находят по уравнению

$$C = C_m \cdot u_m / (u_m + u_n).$$

Применительно к данному случаю K можно найти по формуле

$$K = H - h_x / C = h / C,$$

а искомую концентрацию C_x из уравнения

$$C_x = h_x / K.$$

Этот метод позволяет полярографировать растворы с неизвестной концентрацией солевого фона и исключает необходимость приготовления стандартных растворов.

Для количественного анализа элементов полярографическим методом требуется специальная подготовка пробы, которая заключается в создании достаточно высокой концентрации постороннего электролита в растворе, обеспечивающего высокую электропроводимость. Электролит подбирают так, чтобы его ионы не могли восстанавливаться или окисляться при тех потенциалах поляризуемо-

го электрода, при которых идет определение интересующих нас элементов. Концентрация фонового электролита в растворе должна в десятки раз превышать содержание определяемого металла и быть не менее 0,1 моль/л.

При подготовке полярографической пробы учитывают разницу в потенциалах полуволн определяемых элементов, и если она очень мала, что препятствует точному определению концентраций, подбирают соответствующие комплексообразователи, которые позволяют увеличить разницу потенциалов комплексных соединений определяемых металлов.

Иногда из пробы приходится удалять элемент, мешающий определению.

Рентгенофлуоресцентный метод

Если все рассмотренные ранее методы предусматривали анализ жидких проб (элементы перед определением необходимо было перевести в раствор), то рентгенофлуоресцентный анализ имеет несомненное преимущество перед атомной абсорбцией, пламенной фотометрией и полярографией в том, что не требует растворения пробы перед анализом и, так же как и полярографический метод, не расходует вещество пробы и не изменяет его химический состав, что дает возможность анализировать один и тот же образец необходимое число раз. Однако недостатком его является меньшая чувствительность по сравнению со всеми рассмотренными методами.

В основу метода легло возбуждение электронов в оболочке атома под действием рентгеновского излучения. Если энергия рентгеновского излучения больше энергии удерживания электрона в оболочке атома, то при взаимодействии излучения с электроном последний может занять более высокий энергетический уровень, перейдя с оболочек, близких к ядру, на более высокие, что в дальнейшем сопровождается возвращением электрона на свою орбиту с выделением энергии в виде характеристического рентгеновского излучения, определенной для каждого такого перехода энергией. Следует отметить, что только часть возбужденных атомов переходит в нормальное состояние, испуская характеристическое излучение. Часть атомов, возбужденных внешним источником энергии (излучением рентгеновской трубки), может перейти в нормальное состояние за счет внутреннего поглощения избыточной энергии, что не сопровождается флуоресценцией. Вероятность такого явления возрастает с уменьшением атомного номера элемента, а следовательно, его относительной атомной массы. Вот почему рентгенофлуоресцентным методом можно определять эле-

менты, начиная с натрия; более легкие элементы не поддаются определению.

По закону Мозли частота линий характеристического спектра излучений химического элемента практически пропорциональна квадрату атомного номера. Учитывая это обстоятельство, можно сказать, что рентгенофлуоресцентный анализ позволяет определять тяжелые металлы с большей надежностью, чем легкие элементы, если, конечно, они присутствуют в пробе в заметных количествах.

Облучаемые рентгеновским излучением анализируемые пробы называют излучателями флуоресценции. При этом различают насыщенные и тонкие излучатели. Если толщина пробы достаточно велика, интенсивность флуоресценции не зависит от количества вещества в пробе — имеют дело с насыщенным излучателем; если же толщина мала, то излучатель ненасыщенный.

При облучении пробы рентгеновским излучателем в возбужденное состояние могут переходить электроны, занимающие в оболочке атома разные энергетические уровни. Наибольшую энергию для перевода в возбужденное состояние необходимо сообщать электронам, занимающим *K*-оболочку атома, и соответственно меньшую энергию — для возбуждения электронов *L*- и *M*-уровней.

С удалением *K*-электрона возникают все характеристические линии *K*-серии, *L*-серии и т. д. Величина интенсивности излучения той или иной аналитической линии элемента зависит не только от его концентрации, но и от химического и гранулометрического состава анализируемых проб. Нахождение зависимости между интенсивностью характеристического рентгеновского излучения анализируемого элемента в пробе и его концентрацией, учитывающее все сопутствующие факторы, способные нарушить прямую корреляцию между ними, является основной проблемой, которую приходится решать каждый раз, переходя от одной серии анализов к другой. Дело в том, что на интенсивность излучения может оказывать сильное влияние химический состав пробы. Сопутствующие элементы и их концентрация в пробе способны возбуждать (усиливать) или подавлять флуоресценцию анализируемого элемента, внося значительные погрешности в количественные определения, если аналитик не будет учитывать эти явления.

Перед рентгенофлуоресцентным анализом анализируемую пробу необходимо тщательно измельчить, что само по себе представляет довольно сложную задачу. Дело в том, что при измельчении важно не загрязнить пробу металлами. Поэтому измельчение лучше проводить в агатовых ступках или на шаровых мельницах. Чем мельче помол пробы, тем лучше усреднен ее химический состав, тем меньше погрешность, обусловленная величиной частиц.

Эта погрешность возрастает в области низких энергий и, наоборот, с повышением энергии — уменьшается. Измельченную пробу обычно прессуют в таблетки, которые и подвергаются действию рентгеновского излучения разной энергии в зависимости от задачи анализа, при этом на пути рентгеновских лучей могут быть установлены фильтры из различных металлов (Mo, Cu и т. д.) определенной толщины. Металлические фильтры на пути рентгеновского излучения помещают для того, чтобы убрать наложения характеристических излучений анода рентгеновской трубки на характеристические излучения определяемых элементов. Для учета межэлементных влияний прибегают к различным способам: разбавлению образцов, методу добавок, методу внешнего стандарта и т. д. Коррекцию результатов анализа производят с помощью различного рода математических приемов с использованием электронно-вычислительной техники.

В современных рентгенофлуоресцентных анализаторах используют в качестве детекторов кристаллы или полупроводники с высоким энергетическим разрешением. Полупроводниковые детекторы неудобны, так как требуют очень низких температур, и поэтому их приходится постоянно держать в сосуде с жидким азотом.

Радиометрический метод

Ряд тяжелых металлов и радионуклидов, образовавшихся в результате деления тяжелых ядер, обладает радиоактивностью. К ним относятся уран, торий и продукты их распада и деления, а также некоторые лантаниды и рубидий. Радиоактивность этих элементов проявляется излучением энергии атомов в момент их распада в виде частиц и квантов. Тяжелым радиоактивным металлам свойственны все виды излучений: альфа, бета, гамма, а также нейтронное. Необходимо отметить, что естественно-радиоактивные элементы имеют большие периоды полураспада, а следовательно, очень низкую интенсивность излучения, к тому же они никогда не образуют в природных минералах высоких концентраций — им свойственна очень сильная рассеянность в породах, почвах, природных водах и атмосфере, что создает определенные трудности количественного и качественного определения этих элементов по их излучениям.

Для радиометрического определения тяжелых радиоактивных металлов используется многообразная радиометрическая и гаммаспектрометрическая аппаратура, обладающая очень низким значением фона помех, вызванных радиоактивностью окружающей среды (материалов прибора, космическим излучением и аппаратными шумами). В этой аппаратуре используются различные

способы снижения фона: механическая защита в виде свинцовых кирпичей из особо чистого свинца; экраны, заполненные ртутью; стальные листы и т. д., а также электронные схемы, регистрирующие излучения по принципу антисовпадений.

В качестве детекторов в радиометрах используются разные конструкции пропорциональных газоразрядных счетчиков, рассчитанных на регистрацию с наибольшей эффективностью определенных видов излучений с учетом их энергии; сцинтилляторы в виде монокристаллов различных размеров, а также в виде жидкостей, пленок, напылений на прозрачную основу и т. д.

Сцинтилляционные детекторы нашли широкое применение в гамма-спектральной аппаратуре, а также для регистрации альфа-излучений. В последнее время широкое признание получили полупроводниковые детекторы высокой разрешающей способности, они значительно превосходят по этому показателю кристаллические сцинтилляторы. Полупроводниковые детекторы, многоканальные анализаторы и мини-ЭВМ позволяют автоматизировать процесс качественного и количественного анализа гамма-излучающих элементов, таких, как Ra, Cs и др.

Если радиоактивный элемент наряду с гамма-излучением обладает альфа-радиоактивностью, целесообразно определять его содержание по альфа-излучению, так как радиометры, рассчитанные на измерение этого излучения, как правило, имеют очень низкий фон (доли импульса в минуту) и не требуют мощной защиты, так как их детекторы нечувствительны к гамма-излучению. Наиболее широко используемым сцинтиллятором в этом случае является сернистый цинк, активированный серебром.

Для определения радиоактивных тяжелых металлов необходимо иметь специальные эталоны, соответствующие по структуре и химическому составу анализируемым пробам. Такие эталоны могут быть изготовлены в лабораторных условиях с использованием образцовых радиоактивных растворов, содержащих анализируемый элемент в известном количестве.

При определении элемента по его альфа-излучению очень важно учитывать поглощение излучений материалом пробы и воздушной прослойки между ее поверхностью и поверхностью детектора. Условия измерения эталона и пробы должны быть идентичными по всем показателям (площадь пробы и эталона, масса пробы и эталона, расстояние до поверхности детектора). Только в этом случае излучение пробы после сравнения его с излучением эталона можно перевести в единицы массы (концентрации элемента в пробе) или радиоактивности.

Обычно измерению радиоактивности предшествует химическая обработка анализируемой пробы, заключающаяся в извлечении

интересующего нас элемента, его концентрировании и нанесении на мишень.

В качестве примера можно рассмотреть распределение радия в почве. Радий в природных объектах (почва, растения, вода) представлен четырьмя изотопами: ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra , из которых 3 являются альфа-излучателями, а ^{228}Ra излучает бета-частицы. Из альфа-излучающих изотопов радия самым большим периодом полураспада T обладает ^{226}Ra ($T=1620$ лет), меньшими периодами полураспада характеризуются ^{224}Ra ($T=3,64$ дня) и ^{223}Ra ($T=11,7$ дня). Однако для организмов растений и сельскохозяйственных животных все изотопы радия, независимо от периодов полураспада, имеют примерно одинаковое радиобиологическое значение.

Анализ содержания радия в почвах и растениях начинают с озоления проб и растворения золы кислотой, затем из зольного раствора производят соосаждение радия с нерадиоактивным носителем барием в виде сульфатов. Осадок сульфатов бария—радия переносят, распределяя равномерно по поверхности фильтра «синяя лента», высушивают и измеряют радиоактивность.

Так как при извлечении и осаждении получают осадок, содержащий все изотопы радия, то при измерении радиоактивности в первый день регистрируют суммарную альфа-радиоактивность трех изотопов — ^{226}Ra , ^{224}Ra и ^{223}Ra . Далее радиоактивность ^{226}Ra возрастает за счет продуктов его распада и достигает максимума (в 4 раза больше начальной) на 30-й день. В это же время наблюдается спад радиоактивности за счет ^{224}Ra и ^{223}Ra , так как они и продукты их распада имеют очень небольшие периоды полураспада. Активность за счет ^{224}Ra практически исчезает через 1,5 мес, а за счет ^{223}Ra — на 3-й месяц. Следовательно, если проводят измерение одной и той же пробы в разное время, можно установить содержание в ней всех альфа-излучающих изотопов радия, так как на 3-й месяц остается практически ^{226}Ra , активность которого с 30-го дня после получения осадка не меняется со временем.

Часто в радиометрических методах прибегают к определению элемента по дочерним элементам, образующимся в результате радиоактивного распада основного элемента. Так, считается классическим метод определения ^{226}Ra по его дочернему элементу ^{222}Rn . В этих случаях используют большое различие в периодах полураспада основного и дочернего элементов. Это различие позволяет за короткое время получить так называемое радиоактивное равновесие — состояние, когда по радиоактивности дочернего элемента можно судить о количестве родоначального. Между ^{226}Ra и ^{222}Rn такое равновесие в замкнутом сосуде (промывалке Кюри) устанавливается примерно через 2 нед. Если из сосуда эманацию

перевести в измерительную камеру (ионизационную или сцинтилляционную), то примерно через 3 ч (время, необходимое для уравнивания) можно измерить ее радиоактивность и по ней судить о количестве ^{226}Ra . Эманационный метод определения ^{226}Ra позволяет свести к минимуму мешающее действие других изотопов радия.

Аналогичным способом поступают при определении ^{90}Sr . Этот радионуклид при бета-распаде переходит в ^{90}Y , у которого $T=64$ ч, а энергия бета-излучения $E=2,27$ Мэв. У родоначального нуклида ^{90}Sr $T=29$ лет, а $E=0,54$ Мэв.

Так как между ^{90}Sr и ^{90}Y существует радиоактивное равновесие, то выделив ^{90}Y , можно по его радиоактивности (а ее измерять значительно легче, так как энергия бета-частиц ^{90}Y в 4 раза больше, чем у ^{90}Sr) определить концентрацию стронция в биологических и других объектах окружающей среды. Малый период полураспада ^{90}Y позволяет контролировать чистоту его выделения по кривой полураспада. Если ^{90}Y выделен без радиоактивных примесей, которые могут вызвать ошибку при определении ^{90}Sr — зависить результаты анализа, то его радиоактивность должна сокращаться ровно в 2 раза через каждые 64 ч, а через неделю радионуклид распадается практически полностью.

Определение содержания элемента по его радиоактивности или через радиоактивность дочерних продуктов распада требует математической обработки результатов измерений, так как при измерении радиоактивности мы имеем дело с вероятностным явлением: распад отдельных атомов радионуклидов — явление вероятное в данный момент, но не обязательное. Этим же законам подчиняется и фон радиометрической установки, регистрирующий космическое излучение, а также гамма-излучение Земли и строительных материалов, и в случае измерения альфа-излучений — содержание эманаций в воздухе помещения, где находится аппаратура. Поэтому альфа-радиометры лучше размещать на верхних этажах зданий, так как в приземном слое воздуха концентрация радона существенно меняется в зависимости от атмосферного давления — падает при его возрастании и увеличивается с его падением.

При осуществлении радиометрического анализа проб, обладающих разной интенсивностью излучений, необходимо стремиться к одинаковой достоверности результатов. Поэтому время измерения пробы должно изменяться в обратной зависимости от величины ее радиоактивности: чем интенсивнее излучение, тем меньше время измерения с заданной степенью точности и наоборот.

Активационный анализ

Для определения очень малых количеств тяжелых металлов в различных средах как органической, так и неорганической природы можно использовать активационный метод анализа. Впервые этот метод был применен в 1936 г. венгерскими химиками Д. Хевеши и Г. Леви.

Сущность метода состоит в том, что анализируемый образец облучается некоторое время потоком элементарных частиц с высокой кинетической энергией. Это могут быть ядра гелия, протоны, нейтроны, дейтроны и другие частицы. При облучении происходит активация ядерных реакций. Появляется наведенная радиоактивность, так как при облучении в анализируемом образце образуются радионуклиды, обладающие различными периодами полураспада, видами излучений с разными энергиями частиц и квантов.

Вероятность образования радионуклидов зависит как от вида и энергии бомбардирующих частиц, так и от химического состава анализируемого образца. Дело в том, что химические элементы имеют различные сечения ядерных реакций, а следовательно, различную вероятность образования радиоактивных изотопов при облучении. Этот способ выражения ядерных реакций связан с представлением о том, что вероятность взаимодействия между ядром и падающей частицей пропорциональна площади поперечного сечения ядра — мишени. Однако необходимо помнить, что при взаимодействии заряженной частицы (альфа-частиц, протонов, нейтронов и др.) с ядром такое представление очень условно, так как, кроме величины мишени, немалое значение для реакции имеет заряд частицы, который должен преодолеть кулоновский барьер бомбардируемого ядра.

Сечение ядерных реакций справедливо лишь в том случае, когда имеют дело с быстрыми нейтронами. Тогда, действительно, вероятность их взаимодействия с ядрами пропорциональна геометрическому поперечному сечению бомбардируемого ядра, а так как сечение ядра увеличивается с увеличением его массы, то вероятность образования радионуклидов из тяжелых элементов при облучении пробы выше, чем для легких.

При облучении анализируемого образца потоком частиц известной природы и энергии по наведенной радиоактивности можно провести качественный анализ пробы, так как известно, какие радионуклиды могут образоваться из различных элементов при данном облучении. Следует только идентифицировать эти радионуклиды по видам излучений и периодам полураспада, что сравнительно легко сделать, используя современную радиометрическую аппаратуру.

Для проведения количественного анализа необходимо определить интенсивность излучения различных радионуклидов, образовавшихся в образце за время его облучения, а так как интенсивность излучения каждого радионуклида зависит от количества атомов элемента, из которых они образовались в анализируемом образце, то по радиоактивности можно установить концентрацию.

Существует два подхода к определению концентрации элементов в анализируемых пробах: расчетный и относительный. Первый заключается в том, что учитываются все условия активации: вид излучения, плотность пучка, время облучения, сечение ядерных реакций для различных элементов, их изотопный состав, время, прошедшее с момента облучения до измерения радиоактивности, радиоактивность, и по этим данным рассчитывают исходное значение концентрации анализируемых элементов. Точность таких определений низка, а выполнение их связано с рядом трудностей. Поэтому расчетный или абсолютный метод определения элементов в активационном анализе не нашел широкого распространения.

Относительный метод предусматривает сопоставление анализируемого образца с эталоном, химический состав которого известен. Облучение эталона и пробы производится в идентичных условиях, что позволяет установить корреляцию между концентрацией элемента в пробе и интенсивностью излучения радионуклида, образующегося из него при облучении. Необходимо, чтобы природа эталона, его физическое состояние, масса и химический состав были близки анализируемой пробе.

Для количественного определения элементов активационным методом в настоящее время используют различную аппаратуру, состоящую из высокоэффективных детекторов с хорошей разрешающей способностью, позволяющих с наименьшей ошибкой определять энергию излучений радионуклидов, многоканальных анализаторов и ЭВМ. Процесс идентификации радионуклидов, измерения интенсивности их излучений и расчета по этим данным концентрации анализируемых элементов в современных приборах полностью автоматизирован.

Активационный анализ, если он завершается радиометрическим определением элементов, имеет то же преимущество перед химическими анализами, что и рентгенофлуоресцентный анализ — он не сопровождается расходом анализируемого образца, что позволяет возвращаться к его анализу другими методами.

В настоящее время признание получил нейтронно-активационный анализ. Созданы специальные достаточно портативные генераторы нейтронов для этих целей и набор оборудования для автоматизации процессов облучения, транспортировки облученных образцов, их измерения и обработки полученных данных.

Различия эффективных сечений отдельных элементов в ядерных реакциях с нейтронами достигают сотен тысяч раз и более, что делает нейтронно-активационный анализ очень специфичным, позволяющим определять отдельные элементы в пробах в количествах, не превышающих 10^{-10} — 10^{-11} г.

НОРМИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

Нормирование содержания металлов в почвах предусматривает установление их предельно допустимых количеств. Под предельно допустимыми количествами (ПДК) тяжелых металлов следует понимать такую их концентрацию, которая при длительном воздействии на почву и на произрастающие на ней растения не вызывает каких-либо патологических изменений или аномалий в ходе биологических процессов, а также не приводит к накоплению токсичных элементов в сельскохозяйственных культурах и, следовательно, не может нарушить биологический оптимум для сельскохозяйственных животных и человека.

Сохранить почву в нативном состоянии в современных условиях практически невозможно, так как вся поверхность земного шара в той или иной мере подвержена воздействию антропогенных продуктов. Ранее уже было отмечено, что отдельные виды загрязнителей распространены глобально (радионуклиды стронция и цезия, ДДТ и др.). Следовательно, вопрос состоит не в том, чтобы иметь чистую почву, а в том, чтобы уровни содержания тяжелых металлов антропогенного происхождения находились в почвах сельскохозяйственного использования в количествах, не приводящих к негативным последствиям.

Чтобы решить, какое содержание тяжелых металлов можно допустить в почвах сельскохозяйственного использования, необходимо в эксперименте создать условия, наиболее контрастно проявляющие негативные последствия загрязнения корнеобитаемого слоя. Лучшими субстратами в этом случае являются песок или песчаная и супесчаная почвы с кислой реакцией и низким содержанием органического вещества. Из растений необходимо брать виды, наиболее чувствительные к загрязнению почв тяжелыми металлами. Фитотоксичным считается такое содержание металла в почве, которое снижает продуктивность растений на 10% по сравнению с чистым контролем.

Другим критерием может служить предельно допустимое количество металла в растениеводческой продукции. Если при выращивании сельскохозяйственных культур на почве, содержащей

тяжелые металлы, их концентрация в растениях в фазу технической спелости меньше ПДК, установленной для продуктов питания, то такую почву можно считать условно чистой, а содержание металлов в ней будет характеризовать уровень, не достигший предельного значения. Такой подход к определению ПДК является более целесообразным, так как для почв с их многообразием физико-химических свойств практически нельзя установить единое значение ПДК.

Выбор песчаной почвы в качестве среды, на которой обрабатываются предельно допустимые загрязнения, обусловлен очень низкой способностью ее поглощать ионы из почвенного раствора, небольшой буферностью и хорошей дренированностью (водопроницаемостью). Следовательно, загрязнение таких почв металлами создает весьма благоприятные условия для поступления их в корневые системы растений, с одной стороны, и мало препятствует вертикальной водной миграции элементов в почве — с другой. Установление предельных концентраций металлов на песках дает определенную гарантию их надежности для всех остальных почвенных разностей.

Однако вряд ли будет верным руководствоваться предельной концентрацией, установленной этим способом, так как она значительно ограничивает возможности использования некоторых видов коммунальных и промышленных отходов в сельском хозяйстве. Видимо, правильнее руководствоваться дифференцированными предельно допустимыми концентрациями, разработанными для различных типов почв и почвенных разностей.

В опытах Н. Г. Зырина с сотрудниками (1985), в которых изучали различные уровни загрязнения почв свинцом, цинком и кадмием, было установлено, что губительные концентрации металлов и концентрации, приводящие к патологии растений, для разных почв различны. Различны они и в зависимости от времени взаимодействия металлов с почвами. Чем дольше находится металл в почве, тем прочнее закрепляется в ней, тем меньше проявляется его фитотоксичность (табл. 38).

В США при определении допустимого поступления тяжелых металлов в почву учитывают ее поглощательную способность (табл. 39), которая зависит от многих факторов и прежде всего от содержания в почве илистой фракции, частиц диаметром 2—50 мкм, а также органического вещества и концентрации в почве полуторных окислов и водородных ионов (рН).

Увеличение содержания в почве органических и минеральных коллоидов повышает поглощательную способность почв, особенно к ионам, несущим положительный заряд. Поглощательная способность почв увеличивается с падением концентрации водородных

38. Токсичность цинка, свинца и кадмия для растений ячменя
(Зырин Н. Г. и др., 1985)

Почва	Толерантная доза, мг/кг	Доза металла, мг/кг, при которой наблюдается				Концентрация металлов в почве, ведущая к превышению ПДК	
		гибель	отсутствие зерна	снижение урожая		в соломе	в зерне
				соломы	зерна		
<i>Свинец</i>							
Дерново-подзолистая:							
неокультуренная	$\frac{125}{500}$	$\frac{500}{2000}$	$\frac{500}{1000}$	$\frac{125}{1000}$	$\frac{250}{1000}$	$\frac{250}{500}$	3000
окультуренная	$\frac{500}{1000}$	3000	3000	$\frac{2000}{3000}$	$\frac{2000}{3000}$	2000	3000
Чернозем типичный	$\frac{250}{1000}$	1000	1000	1000	$\frac{500}{1000}$	1000	1000
<i>Кадмий</i>							
Дерново-подзолистая:							
неокультуренная	$\frac{2,5}{5}$	$\frac{10}{100}$	$\frac{2,5}{50}$	$\frac{10}{50}$	$\frac{2,5}{10}$	2,5	$\frac{5}{10}$
окультуренная	$\frac{20}{50}$	100	$\frac{50}{100}$	$\frac{50}{100}$	$\frac{50}{100}$	2,5	$\frac{50}{100}$
Чернозем типичный	$\frac{20}{50}$	100	$\frac{100}{100}$	100	$\frac{50}{100}$	$\frac{10}{100}$	100
<i>Цинк</i>							
Дерново-подзолистая:							
неокультуренная	125	500	250	125	125	125	—
окультуренная	500	2000	2000	1000	1000	125	1000
Чернозем типичный	1000	1000	2000	1000	1000	250	2000

Примечание. Для свинца и кадмия в числителе приведены данные 1978 г., в знаменателе — 1980 г.; для цинка — данные 1980 г.

ионов, т. е. с приближением реакции почвенной среды к нейтральному значению.

Для определения ПДК в первую очередь следует руководствоваться подвижными формами тяжелых металлов: водорастворимыми, обменными, кислоторастворимыми. Выбор формы металла будет определяться чувствительностью методов его определения, концентрацией и вероятностью его присутствия в почве. Так, элементы, содержание которых в почве незначительно, а фитотоксичность высока, лучше определять в кислотной вытяжке, чтобы не усложнять анализ дополнительным концентрированием металла перед определением (кадмий, никель и др.). Часто встречаемые элементы, количество которых в почвах может быть значительным, а подвижность достаточно высокой, целесообразно определять в аммонийно-буферной вытяжке из почвы. Естественно, что в справочной литературе по предельно допустимым кон-

39. Допустимые нормы поступления тяжелых металлов при внесении в почву осадков сточных вод в качестве удобрений, кг/га

Элемент	Поглотительная способность, мг-экв./100 г		
	0—5	6—15	15
Кадмий	5	10	20
Хром	125	250	500
Никель	50	100	200
Свинец	500	1000	2000
Цинк	250	500	1000

центрациям металлов в почве следует указывать способы их извлечения.

Мы рассмотрели случай, когда ПДК устанавливается по фитотоксичности металла и его поступлению в сельскохозяйственные растения. Такой подход к предельно допустимым концентрациям направлен на получение с загрязненных почв гигиенически удовлетворительной продукции. Видимо, этого было бы достаточно, если бы уровни ответной реакции почвенной биоты и растения на воздействие неблагоприятного фактора совпадали. Однако пороги чувствительности у микроорганизмов и растений различны, что необходимо учитывать, если при определении ПДК металлов нас будет интересовать дальнейшая судьба почвы и ее плодородия. Действительно, некоторые растения могут переносить высокие концентрации металлов в почвах без видимого угнетения и загрязнения репродуктивных органов. Так ли устойчивы микроорганизмы?

Исследования З. А. Авакяна (1973), А. Ф. Перцовской, Э. М. Перельмана (1980) и др. показывают что многие микроорганизмы заметно реагируют даже на небольшое повышение содержания в почве тяжелых металлов. При этом актиномицеты, бактерии и микобактерии менее устойчивы, чем грибы и дрожжи. В то же время многочисленные исследования воздействия тяжелых металлов на микрофлору почв говорят о высокой устойчивости микроорганизмов к этому неблагоприятному фактору. Дело в том, что чрезвычайная быстрота их размножения и смены поколений способствует эффективному отбору наиболее приспособленных форм микробов. Наблюдения, проведенные В. Н. Olson и I. Thornton (1982) за развитием бактерий в чистой и загрязненной тяжелыми металлами почвах при внесении в них дополнительных количеств кадмия, показали, что в загрязненных почвах живут бактерии, устойчивые к тяжелым металлам (табл. 40).

Эксперимент показал, что добавление кадмия в контрольную почву, содержащую мало кадмия, вызывает существенное уменьшение численности бактерий в ней: с $4,8 \cdot 10^7$ на 1 г до $2 \cdot 10^3$, т. е. в $2,4 \cdot 10^4$ раз. То же самое на почве, длительное время загрязнен-

40. Изменение количества бактерий в контрольной и загрязненной почвах при внесении в них Cd

Вариант	Содержание в почве, мг/кг			Количество бактерий в 1 г почвы при добавлении кадмия, мг/кг			
	Pb	Zn	Cd	0	10	100	200
Контроль	96	220	2	$4,8 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$
Загрязненная почва	5300	28 200	216	$3,3 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^5$

41. Содержание различных по подвижности форм тяжелых металлов в почвах, использованных в эксперименте, % к общему содержанию

Элемент	Денонизированная H ₂ O		1 M CH ₃ COONH ₄		0,05 M HCl	
	а	в	а	в	а	в
Cd	1—1,4	0,5—1,5	30—80	30—35	80—100	80—100
Cu	0,6—1,7	0,5—1,0	10—20	10—20	30—50	30—50
Pb	0,2—0,6	0,1	1—16	5—6	65—80	15—25
Zn	0,4—0,6	0,2—0,5	1—10	14—17	6—20	30—70

Примечание. а — Дбшайр; в — Сомерсет (названия почв).

ной тяжелыми металлами, приводит к уменьшению численности бактерий примерно в 50 раз, что в 480 раз меньше, чем в контроле.

J. A. Rother с соавторами (1982) изучали влияние тяжелых металлов на азотфиксацию свободноживущими бактериями. Загрязнение почвы проводили кадмием (1—200 мг/кг), свинцом (60—8000 мг/кг) и цинком (70—26 000 мг/кг). Исследователи установили, что изучаемые металлы и их количества не оказывали отрицательного действия на азотфиксацию, что объясняется или высокой устойчивостью свободноживущих азотфиксаторов к тяжелым металлам, или малой токсичностью форм металлов в изучаемых почвах (табл. 41).

Эта работа противоречит сложившемуся мнению, что наиболее чувствительными к загрязнению почв тяжелыми металлами являются бактерии: азотобактер, нитрифицирующие и целлюлозоразрушающие, которые О. О. Рыс (1982) предлагает использовать как индикаторные при установлении уровней загрязнения почв.

Казалось бы, приведенные данные не дают оснований тревожиться за деградацию микрофлоры почв при загрязнении их тяжелыми металлами. Однако загрязнение почв выбросами промышленных предприятий приводит к изменению количественного и группового состава микроорганизмов; это относится и к загрязнению, вызванному тяжелыми металлами, поглощенными органическим веществом осадка сточных вод.

P. C. Brookes и S. P. McGrath (1984) исследовали количество микробной биомассы в почвах, удобряемых осадками сточных

42. Микробная биомасса и концентрация АТФ в Woburn-почвах с низким и высоким содержанием тяжелых металлов (Brookes P. C., McGrath S. P., 1984)

Вариант	Микробная биомасса, мкг/г	Концентрация АТФ, нмоль/г	Концентрация АТФ в биомассе (милли-моль АТФ на 1 г биомассы)
---------	---------------------------	---------------------------	--

Низкий уровень содержания металлов в почве

Неорганические удобрения	407	2,31	5,67
Навоз	409	2,62	6,36

Высокий уровень содержания металлов в почве

Осадок сточных вод	197	1,48	7,42
Компост	165,5	1,13	6,81

43. Влияние тяжелых металлов на биомассу микроорганизмов

Вариант	Биомасса, мг/кг	Стандартная ошибка
Незагрязненный осадок	269	25,4
Минеральные удобрения	249	18,6
Cu + осадок	156	—
Ni + осадок	127	—
Zn + осадок	265	26,9
Cr + осадок	287	—

вод, содержащих тяжелые металлы, по сравнению с почвами, получающими обычные традиционные органические удобрения. Наблюдению были подвергнуты почвы, в которые осадки сточных вод вносили последний раз 20 лет назад. Было установлено, что биомасса микробов на участках, загрязненных металлами, меньше, чем на участках, получавших навоз (табл. 42).

Некоторые исследователи отмечают, что посев микроорганизмов на специальных средах дает возможность судить о количестве их, а не о биомассе. Они предлагают в качестве экспресс-метода определения токсичности тяжелых металлов фумигацию почвы хлороформом, измерение содержания в ней АТФ, а также биомассы микроорганизмов (табл. 43).

Довольно часто для суждения о состоянии микроорганизмов в почвах при внесении в последние веществ, которые обладают токсичными свойствами, используют косвенный показатель — выделение углекислоты, так как она характеризует активность разложения органического вещества и дыхание организмов, населяющих почву. При этом исходят из того, что если количество углекислоты, выделяемое из почвы после воздействия на нее, не уменьшилось или возросло, значит, нет оснований для тревоги.

44. Характеристика почв, использованных в эксперименте при изучении действия тяжелых металлов на микробиологическую респирацию углекислоты (Doelman P., Haanstra L., 1984)

Показатель	Песок	Супесь	Тяжелый суглинок	Глина	Опесчаненный торф
pH _{H₂O}	7,0	6,0	7,7	7,5	4,4
pH _{KCl}	7,7	5,1	7,4	6,8	4,3
Органическое вещество, %	1,6	5,7	2,4	3,2	12,8
Глина, <2 мкм, %	2	9	19	60	5
Ил, 2—50 мкм, %	5	26	74	0	13
Песок, >5 мкм, %	93	65	7	40	82
Емкость поглощения, мг-экв./100 г	1—2	10—12	16	30	50—55
Водоудерживающая способность, %	23	25	33	34	51
CaCO ₃	2,6	0,1	9,6	0,1	0,1
N общий, %	0,04	0,15	0,10	0,15	0,58
P общий, %	0,08	0,11	0,13	0,25	0,05
Содержание, мг/кг:					
Fe	3990	2760	26 600	33 900	4400
Mg	1380	310	9 500	7 920	490
Mn	97	240	820	963	57
Cd	0,4	0,5	1,0	0,5	0,4
Cr	4	2	34	76	11
Cu	4	6,5	22	52	55
Ni	8	2	25	39	4
Pb	32	13	42	130	26
Zn	14	17	103	226	38

P. Doelman и L. Haanstra (1984) изучали краткосрочные и пролонгированные действия Cd, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn на микробиологическую респирацию из почвы и влияние на нее абиотических факторов почвы. Для эксперимента были взяты 5 типов датских почв, характеристика которых приведена в табл. 44.

Металлы добавляли в почвы в виде хлоридов в количествах от 0 до 8000 мг/кг (0; 55; 150; 400; 1000; 3000; 8000). Экспозиция 2, 4, 8 и 70 нед при 20° С в полиэтиленовых мешках при влажности 50% от полной полевой влагоемкости для песка, 70% — для супеси, 50% — для тяжелого суглинка и глины и 80% — для опесчаненного торфа. Кадмий сильно ингибировал респирацию. В первые недели она составляла 7—11% от контроля, и постепенно ингибирующее действие снижалось в опыте на песке. На тяжелом суглинке ингибирующее действие возрастало с 89 до 38% (концентрация металла 8000 мг/кг), на глине уменьшалось с 48 до 66%. Хром усиливал респирацию на песке до 115% на 70-ю неделю, на супеси проявил ингибирующее действие, которое уменьшалось со временем, на тяжелом суглинке стимулировал респирацию пер-

вое время и понижал на 70-ю неделю. Очень заметно усиливал респирацию углекислоты на тяжелом суглинке никель (8000 мг/кг) на 4-ю неделю (до 449%) и несколько уменьшал ее по сравнению с контролем на 70-ю неделю (до 96%). Все это говорит о сложном процессе приспособления микрофлоры разных почв к токсическому действию тяжелых металлов.

Однако данный показатель может использоваться для индикации токсичности только в первое время после введения токсиканта, так как изменения, происходящие в микрофлоре почвы под действием неблагоприятных факторов, каким является и загрязнение ее тяжелыми металлами, с течением времени приводят к восстановлению респирации углекислоты.

Р. С. Brookes с соавторами (1984) измеряли респирацию CO_2 при 10-дневной инкубации нефумигированной почвы и установили, что снижение биомассы микроорганизмов под действием тяжелых металлов не отразилось на показателях респирации углекислоты. Следовательно, приспособившаяся к повышенным концентрациям металлов в почве микрофлора обладала способностью интенсивно выделять CO_2 , причем снижение биомассы ее примерно вдвое сопровождалось таким же возрастанием интенсивности респирации углекислоты. Авторы приходят к заключению, что для определения токсичности металлов в почвах следует руководствоваться не подсчетом количества микроорганизмов или измерениями респирации из почвы CO_2 , а определять биомассу микробов или концентрацию в почве АТФ.

Развитие в загрязненных почвах особой, приспособившейся к неблагоприятным условиям микрофлоры подсказывает один из путей снижения фитотоксичности почв, загрязненных солями тяжелых металлов, если загрязнение произошло недавно и в почве еще не выработалась специфическая микрофлора, а существовавшая микрофлора угнетена. В этом случае целесообразно провести инокуляцию почвы микрофлорой с загрязненных участков, так как быстрое развитие биомассы специфических микроорганизмов будет, видимо, способствовать вовлечению ионов тяжелых металлов в состав микробных тел, что увеличит биологическое их поглощение и снизит поступление металлов в растения.

Микроорганизмы способны окислять восстановленные формы тяжелых металлов, осуществляя своеобразное дыхание и влияя на подвижность металлов в почве. Н. Ю. Гармаш с соавторами (1984) провели опыт по выявлению роли микроорганизмов в детоксикации свинца, внесенного в песчаную культуру (опыт вели на кварцевом песке со смесью Кнопа с микроэлементами по Хогланду). Изучались два варианта — стерильный и инокулированный экстрактом микроорганизмов из чернозема. Необходимо от-

45. Влияние тяжелых металлов на активность почвенных экзимов

Элемент (валент- ность)	Количество экзима, ингибированного в почве, %			Элемент (валент- ность)	Количество экзима, ингибированного в почве, %		
	Фосфа- таза	Арил- сульфа- таза	Уреаза		Фосфа- таза	Арил- сульфа- таза	Уреаза
Ag ⁺	39	96	93	Cu ²⁺	--	24	68
Cd ²⁺	6	37	54	Mo ⁶⁺	59	54	12
Hg ²⁺	10	94	88	Zn ²⁺	5	27	39
Cr ³⁺	5	41	27	V ⁴⁺	—	88	23
W ⁶⁺	7	25	0				

метить, что в опыте использовали обычную микрофлору чернозема; специального тренинга в условиях загрязнения металлами не проводилось. Но даже и в этом случае было отмечено, что в нестерильном варианте опыта при повышенных уровнях загрязнения почв свинцом (100 и 200 мг/кг) корневая система пшеницы содержала его значительно меньше, чем в аналогичных условиях в стерильном варианте. Это дает основание предположить, что микроорганизмы способны выделять ингибирующие свинец метаболиты; не исключено, что часть свинца может быть поглощена микробной биомассой. Для бактерий установлен следующий ряд токсичности металлов: $Ag > Hg^{2+} > Cd > Ni^{2+} > Zn > Tl > Pb > Be > Cr^{3+} > Ba > Sr > Li$.

Имеются исследования (Gianinazzi-Pearson V., 1982), подтверждающие большое значение микориз для минерального корневого питания растений. Так, эндомикоризы, образующие вокруг каждого сантиметра корня гифы длиной более 1 м, значительно увеличивают поглощающую поверхность, при этом растения формируют более короткие корни, уменьшается соотношение массы корней и надземной части. Эндомикоризные грибы способствуют улучшению роста растений на почвах с высоким содержанием тяжелых металлов. Видимо, микориза оказывает влияние на толерантность растений к тяжелым металлам. Этот вопрос требует специального изучения.

Загрязнение почв тяжелыми металлами существенно влияет на активность почвенных экзимов. Из табл. 45 видно, что существенное ингибирование ферментов в почве вызывают серебро, ртуть и кадмий.

M. Daif с соавторами (1979) установили, что на протеолитическую активность фермента протеазы тяжелые металлы оказывают олигодинамическое действие. Они связывают N-группы ферментов и изменяют структуру белка. Тяжелые металлы по-разному ингибируют активность ферментов. Так, активность уреазы наиболее сильно подавляют железо, медь и марганец.

До последнего времени на нормирование содержания тяжелых металлов в почвах практически не обращали внимания; если изучали его, то не с целью предотвращения чрезмерного накопления, а наоборот — с целью выявления недостаточности в почвах некоторых элементов, таких, как цинк, марганец, медь, молибден, кобальт, железо. Делалось это агрохимической службой страны для решения вопросов использования микроудобрений.

Необходимость определения ПДК тяжелых металлов возникла в связи с учащением сообщений об отрицательных последствиях загрязнения почв, проявляющихся в снижении урожайности, ухудшении гигиенического качества продукции, заболевании скота и т. д. Причем загрязнение почв часто происходит не по вине земледельца. Так, в почву поступают свинец и многие металлы из атмосферного воздуха в окрестностях крупных промышленных центров и оживленных автомагистралей, а также крупных аэропортов. Но и земледelec может существенно способствовать ухудшению санитарного состояния почв и повышению в них содержания тяжелых металлов. Это происходит в результате использования отдельных видов минеральных удобрений, отходов промышленности и коммунального хозяйства, особенно при внесении в почву осадков сточных вод крупных промышленных центров и компостов из бытового мусора.

Тяжелые металлы поливалентны, хорошо сорбируются почвами, образуют плохо растворимые соединения с фосфатами и гидроксидами, что способствует их постепенному накоплению в почвах. Такое положение требует постоянного контроля состояния почв, так как несущественные на первый взгляд количественные изменения, происходящие в результате поступления металлов, могут в определенный момент привести к новому качеству. Наибольшее опасение вызывает существенное изменение почвы как среды, благоприятной для обитания полезной микрофлоры, а также фауны, включающей и дождевых червей. Накопление металлов повышает токсический потенциал почвы, поэтому следует определить, до каких уровней концентраций можно довести содержание каждого из металлов-загрязнителей, чтобы не опасаться последствий.

В. В. Ковальский (1973) установил пороговые концентрации некоторых металлов в почвах по возможным патологическим воздействиям их на сельскохозяйственных животных. Он считает, что избыточным является содержание кобальта более 30 мг/кг, меди — более 60 мг/кг, марганца — более 3000 мг/кг, цинка — более 70 мг/кг, молибдена — более 4 мг/кг, стронция — более 600 мг/кг. В этот перечень не попали такие элементы, как ртуть, кадмий, свинец, мышьяк, хром, никель и др.

46. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов, а также алюминия, мышьяка и сурьмы в пищевых продуктах, мг/кг (Duesck * T. A. et al., 1984)

Элемент	Пищевые продукты растительного происхождения			
	Хлеб	Овощи	Фрукты	Соки
Hg **	0,01	0,02	0,01	0,005
Cd **	0,02	0,03	0,03	0,02
Pb **	0,2	0,5	0,4	0,4
As	0,2	0,2	0,2	0,2
Sb	0,1	0,3	0,3	0,2
Cu	5,0	10,0	10,0	5,0
Zn	25,0	10,0	10,0	10,0
Fe	50,0	50,0	50,0	15,0
Ni	0,5	0,5	0,5	0,3
Se	0,5	0,5	0,5	0,5
Cr	0,2	0,2	0,1	0,1
Sn ***	—	200,0	200,0	100,0
Al	20,0	30,0	20,0	10,0

* Duesck T. A. et al. Heavy metal immission and genetic constitution of plant populations in the vicinity of two metal emission sources//Angew. Bot.— 1984.— Vol. 58, № 1.— P. 47—53.

** Наиболее токсичные тяжелые металлы, содержание которых подлежит первоочередному контролю.

*** В консервированных продуктах.

А. В. Гринь с соавторами (1980) считают, что для почв допустимо содержание кадмия 5 мг/кг, свинца — 300 мг/кг, а цинка — 500 мг/кг. В настоящее время в нашей стране разработаны для почв следующие значения ПДК (мг/кг): мышьяка — 20; ртути — 2,1; свинца — 20 (сверх фона, составляющего 12 мг/кг почвы); хрома шестивалентного — 0,05; кадмия — 5; никеля — 50.

Западногерманские исследователи (Kloke A., 1980) рекомендуют установить следующие допустимые нормы содержания тяжелых металлов в почве (мг/кг): мышьяк — 20; кадмий — 3; кобальт — 50; хром — 100; медь — 100; ртуть — 2; молибден — 5; никель — 50; свинец — 100; сурьма — 5; стронций — 10; олово — 50; ванадий — 50; цинк — 300.

В последнее время поднимают вопрос об ужесточении ПДК кадмия в почвах с 3 до 1 мг/кг (Vimbös D., 1985).

Если сопоставить ПДК, предложенные упомянутыми авторами, например для цинка, то можно увидеть, что они пользуются неодинаковыми принципами оценки потенциальной опасности металлов. При оценке загрязнения продуктов растениеводства, используемых в пищу человеком, видимо, можно принять ПДК Zn 300—500 мг/кг, в случае оценки качества корма для сельскохозяйственных животных справедливо ограничить ее до 70 мг/кг, так как вегетативные части растений, используемые на корм животным, как мы уже видели, загрязняются сильнее репродуктивных, преимуще-

щественно идущих в пищу человеку. Если же рассматривать влияние концентрации цинка в почве на микрофлору и ферментативную активность, можно получить новую, отличающуюся от предыдущих, величину ПДК.

Предельные концентрации элементов в почве можно устанавливать исходя из предельных концентраций их в продуктах питания растительного происхождения. Задача в этом случае значительно упрощается (табл. 46).

Содержание металла в почве не должно приводить к загрязнению выращенной на ней растениеводческой продукции сверх установленных ПДК. Зная коэффициенты накопления тяжелых металлов различными растениями и их органами, можно априори рассчитать предельное содержание металла в почве, не представляющее опасности загрязнения растениеводческой продукции. Для этого ПДК элемента в пищевом продукте (растении), переведенную на сухую массу, делят на коэффициент накопления, который является отношением содержания элемента (выраженным в мг/кг сухой массы) в растении к содержанию этого же элемента (в аналогичных единицах измерения) в почве. Естественно, что подобный расчет несет определенный элемент условности, как и все предельно допустимые концентрации тяжелых металлов, установленные для почв.

Некоторые исследователи предлагают прогнозировать концентрации тяжелых металлов в растениях по их содержанию в почвах. Так, Y. K. Soop и T. E. Bates (1982) изучали корреляционные связи концентраций различных форм кадмия и цинка в почвах с их содержанием в растениях. Ими установлены высокие коэффициенты корреляции для кадмия, извлекаемого из почвы 1 М HNO_3 и содержащегося в растении ($r^2=0,849$) и для цинка, извлекаемого 0,125 М раствором ацетата меди (комплексные соединения цинка, $r^2=0,826$). Руководствуясь своими наблюдениями, они предложили ряд уравнений для расчета содержания цинка и кадмия в растениях по данным анализа почвы.

Очень важно указывать фазу развития растений при определении в них содержания тяжелых металлов, так как концентрация элемента может существенно меняться в течение вегетации. Анализ ботвы кормовой свеклы при образовании 5-го листа (в момент прорезывания растений) в опыте с удобрением осадками сточных вод показал высоко содержание в листьях цинка, меди, кадмия, и хрома (табл. 47).

Анализ растений в том же опыте в момент уборки урожая показал значительно меньшие концентрации металлов в листьях (табл. 48): содержание кадмия в момент уборки было в 3—5 раз меньше, чем в момент прорезывания растений, снизилось содер-

47. Содержание тяжелых металлов в листьях кормовой свеклы при прореживании растений, мг/кг сухого вещества

Вариант	Cd	Zn	Cu	Ni	Pb	Cr
Контроль (PK — фон)	2,5	90,6	20,0	2,5	Нет	7,5
Фон + 20 т компоста	10,0	350,0	36,9	4,4	3,1	10,9
Фон + 40 т компоста	10,6	478,0	45,0	5,6	15,0	13,1
Фон + 80 т компоста	9,4	390,0	43,8	13,1	12,5	14,1

48. Содержание тяжелых металлов в листьях и корнеплодах кормовой свеклы в момент уборки урожая, мг/кг сухого вещества

Вариант	Cd	Zn	Cu	Ni	Cr
<i>Листья</i>					
Контроль (NPK — фон)	0,9	39,4	9,5	6,3	2,4
Фон + 20 т компоста	1,5	48,1	10,7	5,9	2,5
Фон + 40 т компоста	1,9	74,4	12,3	5,9	2,7
Фон + 80 т компоста	3,1	93,8	14,8	5,5	1,9
<i>Корнеплоды</i>					
Контроль (NPK — фон)	0,40	59,4	7,5	2,25	0,5
Фон + 20 т компоста	0,70	116,2	7,5	2,75	0,3
Фон + 40 т компоста	0,75	187,5	8,7	2,75	0,4
Фон + 80 т компоста	0,75	65,0	8,8	2,50	0,5

жание цинка, меди, хрома. Причем снижение концентрации тяжелых металлов в вариантах с внесением компостов из осадка сточных вод с торфом было более значительным, чем в контроле, что, видимо, объясняется «биологическим разведением» за счет более энергичного роста растений в этих вариантах по сравнению с контролем (табл. 49).

Для растений, у которых в пищу идут листья и стебли, очень важно учитывать время вегетации и интенсивность роста, так как это может существенно влиять на концентрацию тяжелых металлов в продукции, выращиваемой на загрязненных почвах.

Для получения гигиенически полноценной продукции необходимо использовать феномен «биологического разведения», заключающийся в распределении токсичных элементов в большем объеме органического вещества за счет создания условий для лучшего роста растений. Следовательно, применяя удобрения с примесями тяжелых металлов или выращивая растения на загрязненных почвах, необходимо стремиться к созданию оптимальных условий для роста. Тогда продукция с этих полей по удельному содержанию вредных элементов будет сопоставима с контрольной, полученной на чистых почвах. Но если условия для роста растений окажутся неблагоприятными, концентрация тяжелых металлов в продукции с загрязненных почв может существенно возрасти при

49. Масса растений и корнеплодов, г/м²,
при удобрении компостом с осадками сточных вод

Вариант	Масса всех растений	Масса корнеплодов
Контроль (NPK — фон)	118,8	58,6
Фон + 20 т компоста	408,9	262,2
Фон + 40 т компоста	536,8	241,7
Фон + 80 т компоста	736,8	357,5

НСР_{0,95} = ± 124,8

внесении минеральных удобрений, особенно азотных и калийных.

Отсюда следует, что гигиенически полноценную продукцию легче получить на почвах, обеспечивающих быстрый рост растений, т. е. на почвах высокого плодородия, обладающих оптимальной кислотностью, достаточно высокой емкостью поглощения катионов, хорошо насыщенных основаниями, а также содержащих все необходимые для минерального питания растений элементы в оптимальных количествах. Хорошая обеспеченность почв всем необходимым для роста растений, как правило, приводит к увеличению отношения надземной массы к массе корней, т. е. на более плодородных почвах корни охватывают меньший объем субстрата, заметно сокращается относительная поверхность контакта с почвой, а вместе с этим и случайное поступление из нее загрязнителей.

Следовательно, при установлении ПДК тяжелых металлов в почве можно использовать данные ее бонитета. При высокой оценке почвы в баллах бонитета, видимо, допустимо и повышение ПДК металлов, но увеличение концентрации фитотоксичных металлов может привести к снижению плодородия, так как не исключено отрицательное их влияние на продуктивность растений. Поэтому при оценке почв в баллах бонитета по ее основным агрохимическим параметрам, необходимо, кроме них, определять и фитотоксичность почвы, обусловленную ее техногенными загрязнениями, в том числе и тяжелыми металлами.

Явление «биологического разведения» наблюдается не во всех случаях и не для всех металлов. Если внесение минеральных удобрений будет способствовать интенсивному росту как надземной части растения, так и корней, да к тому же повысит растворимость и подвижность некоторых соединений металлов в почве, интенсивное накопление массы органического вещества в этом случае может не сопровождаться снижением концентрации некоторых металлов в ней. Так, в табл. 48 содержание никеля в листьях кормовой свеклы в двух вариантах опыта с низкой и средней нормами внесения органического удобрения было одинаково как в момент уборки корнеплодов, так и во время прорезывания.

Все усиливающийся «металлический пресс» на биосферу за счет техногенного загрязнения окружающей среды порождает необходимость проведения обследования почв сельскохозяйственного использования не только для выяснения их агрохимических показателей, необходимых для расчета оптимальных норм удобрений и мелиорантов, но и для определения содержания привнесенных тяжелых металлов, обладающих заметной токсичностью, кадмия, ртути, свинца, а также никеля, хрома, стронция, мышьяка и др.

В настоящее время нет необходимости проведения сплошного обследования всей пашни и сельскохозяйственных угодий на загрязнение тяжелыми металлами, так как данное мероприятие лишено практического смысла. Для подобного обследования необходимо подбирать объекты, руководствуясь вероятными источниками загрязнения.

В первую очередь подлежат проверке сельскохозяйственные угодья, примыкающие к предприятиям черной и цветной металлургии, а также к ТЭЦ и различным мощным энергетическим установкам, сжигающим жидкое или твердое топливо (мазут, каменный уголь, горючий сланец, торф и т. д.); поля пригородных хозяйств, занимающихся выращиванием овощей и использующих компосты из бытового мусора, осадков сточных вод; поля, на которых используют отходы промышленности (фосфогипс, сланцевую золу, цементную пыль, различные шлаки); участки полей, расположенные вдоль оживленных автомагистралей, а также земельные массивы, примыкающие к крупным аэропортам или аэродромам.

Обследование почв на загрязнение тяжелыми металлами проводится одновременно с агрохимическим обследованием. Отбор почвенных проб осуществляется в соответствии с методикой полевого агрохимического обследования. Такой подход в значительной степени упрощает работу по обследованию почв на содержание в них тяжелых металлов, так как не требует организации специальных отрядов и создания новых методик отбора проб. Единственное, что требуется в данном случае — избегать случайного загрязнения металлами почв в процессе взятия образцов.

Определение тяжелых металлов в отобранных пробах можно ограничивать несколькими элементами, когда имеется определенный источник загрязнения. Например, вдоль дорог на расстоянии до 100 м от них следует обследовать почву на загрязнение свинцом; вблизи предприятий цветной металлургии необходимо определять в почве тот металл, извлечением и выплавкой которого занимается предприятие (марганец, цинк, медь, свинец и т. д.); на территориях, примыкающих к аэропортам, аэродромам, необ-

ходимо определять кадмий, ртуть; при использовании отходов промышленности в качестве удобрения следует руководствоваться их химическим составом и определять в почвах элемент, представляющий наибольший интерес (так, при внесении фосфогипса это может быть стронций или редкие земли).

Но задача обследования почв на содержание тяжелых металлов может заключаться не только в выявлении уровня неизбежного загрязнения, обусловленного существующим источником. Иногда определение фонового содержания металлов вызвано необходимостью установления норм сознательного контролируемого загрязнения, диктуемого решением проблемы удаления отходов, которые по своему составу при разумном использовании могут дать хозяйственно полезный эффект и наряду с этим вызовут неизбежное поступление тяжелых металлов в почву в составе удобрительного материала — компоста из бытовых отходов, осадков сточных вод и компостов из них, а также в результате орошения почв промышленными стоками. В данном случае знание фонового уровня металлов и их ПДК в почве с учетом ее агрохимических показателей позволяет провести предварительный расчет безопасных норм внесения отходов промышленности и коммунального хозяйства.

В условиях интенсивного и неконтролируемого использования в качестве удобрений отходов коммунального хозяйства крупных городов, особенно в пригородной зоне, где, как правило, наблюдается овощеводческая специализация хозяйств, необходима организация периодического обследования почв не реже чем через 3—4 года на содержание Cd, Hg, Zn, Ni, As, Cr, Pb, а при необходимости и других металлов, представляющих определенную опасность для почвенного плодородия и гигиенического качества продукции.

При отсутствии дифференцированных ПДК тяжелых металлов в почвах, а для почв они должны быть дифференцированы хотя бы с учетом их поглотительной способности и установлены для рН (КСI) 4—4,5 (так как известно, что большинство металлов более подвижно в этом интервале кислотности), агрохимическое обследование почв необходимо проводить с учетом фонового содержания металла в незагрязненной почве и регистрировать степень загрязнения в процентах к среднему содержанию металла в «чистой» почве (см. табл. 2). Фоновый уровень металлов в региональных почвах можно установить экспериментальным путем. Для этого проводят специальное обследование участков, удаленных от источников загрязнения не менее чем на 50 км. Фоновое содержание металлов в почвах следует указывать как статистическую величину с ее вероятными колебаниями. Однако следует сразу предостеречь от возможных ошибок, возникающих, когда

начинают сравнивать результаты, полученные при извлечении металлов из почвы разными методами. Так, было бы неправильно сопоставлять валовое содержание металла в «чистой» почве с содержанием этого же металла, извлеченного из анализируемой почвы разведенной кислотой или другим реагентом, вытесняющим наиболее подвижные формы элемента. Вот почему очень важно при разработке ПДК тяжелых металлов в почвах указывать метод их извлечения и соотношение жидкой и твердой фаз.

В настоящее время нет необходимости составлять картограммы загрязненности почв тяжелыми металлами, так как обширность информации (на одном участке может быть определено более 10 элементов) делает этот документ трудночитаемым. Поэтому наиболее приемлемой формой хранения и использования информации для решения практических вопросов является паспортизация уровней загрязнения почв. Она предусматривает присвоение каждому полю или отдельно обрабатываемому участку порядкового номера, под которым информация о нем хранится на магнитных лентах, дисках или перфокартах, так называемых машинных носителях информации, что позволяет обрабатывать ее на ЭВМ.

Размещение агрохимической информации на магнитных носителях совместно с почвенными данными и уровнями содержания металлов на конкретном участке позволяет при наличии специальных программ или программного комплекса решать следующие задачи:

- 1) определять уровни загрязнения участка по сравнению с фоновым содержанием металлов (проводить расчет в процентах к фону);

- 2) выявлять участки, наиболее загрязненные тем или иным элементом, с подсчетом их площади в гектарах;

- 3) рассчитать безопасные нормы внесения компостов, содержащих тяжелые металлы, с учетом уровня загрязнения участка и его агрохимических и почвенных характеристик, а также содержания металлов в удобрении;

- 4) вести наблюдение за состоянием (динамикой) загрязнения участка при периодических обследованиях;

- 5) давать рекомендации по снижению перехода тяжелых металлов в продукцию с учетом агрохимических свойств участка;

- 6) подбирать культуры для выращивания на том или ином участке с учетом уровня и состава его загрязнения тяжелыми металлами и прогнозировать концентрацию металла в растениях, выращиваемых на данном участке.

Естественно, что эти программы должны учитывать характер загрязнения почв тяжелыми металлами (атмосферный — за счет поступления металлов в почву вблизи предприятий черной и цвет-

ной металлургии и других источников; смешанный — когда к загрязнению через атмосферу приплюсовывается внесение металлов в составе отходов, используемых в качестве удобрений; почвенный — только за счет внесения отходов).

В конечном итоге сельскохозяйственное обследование почв на загрязнение их тяжелыми металлами направлено на выяснение уровней загрязнения с целью предотвращения ухудшения гигиенического качества растениеводческой продукции за счет своевременных мероприятий, обеспечивающих снижение перехода металлов из загрязненных почв в выращиваемые на них растения. Эти мероприятия могут приводить к разным результатам в зависимости от характера загрязнения. Если оно обусловлено только почвой, то все приемы, снижающие подвижность металлов, дадут положительный результат. Если загрязнение поступает из атмосферы, снижение подвижности металлов в почве даст частичное решение проблемы, так как не исключит поступление их через листовую поверхность.

Необходимо отметить, что характер загрязнения растений из атмосферного источника иной, чем из почвенного. В период интенсивного роста растений площадь листовой поверхности быстро увеличивается и концентрация металлов на ней, как правило, небольшая. Положение несколько меняется в конце вегетации, когда ассимиляционный аппарат уже сформирован и оседание загрязнений на его поверхность носит аккумулятивный характер; тогда концентрация металлов заметно увеличивается. Следовательно, отбор растений с целью определения в них тяжелых металлов с придорожных участков, вблизи предприятий черной и цветной металлургии, ТЭЦ и т. д. целесообразнее проводить в конце вегетационного периода.

Загрязнение почв тяжелыми металлами из атмосферы представляет наибольшую опасность, так как в этом случае металлы выступают в виде окислов или солей, обладающих наибольшей миграционной активностью. Попадая в почву, эти соединения адсорбируются почвенными коллоидами и депонируются преимущественно в гумусированном биологически активном слое. Если загрязнение носит пролонгированный характер, наблюдается существенная аккумуляция их в почве, которая может сделать ее токсичной для многих сельскохозяйственных культур. В таких условиях со временем подавляется деятельность полезной микрофлоры, происходит деградация почвенного плодородия. В случае подобного загрязнения естественных ландшафтов в их биоценозах происходит естественный отбор наиболее устойчивых резистентных форм организмов, при этом неизбежно видовое обеднение ценоза. Поэтому предприятия черной и цветной металлургии, плавильные

предприятия, работающие с цветными металлами, должны обеспечивать максимальную очистку выбросов в атмосферу.

Меньшую опасность для плодородия почв представляют компосты, содержащие осадки сточных вод, обогащенные тяжелыми металлами. В них тяжелые металлы находятся в поглощенном органическим веществом состоянии. Осадок сточных вод, несмотря на высокое содержание тяжелых металлов, имеет богатую и активную микрофлору, способную минерализовать органическое вещество. Поэтому «разбавление» концентрации металлов в осадке при компостировании торфом, лигнином, опилками или другими органическими компонентами стимулирует деятельность микроорганизмов, так как уменьшает токсичность. Внесение тяжелых металлов, адсорбированных органическим веществом, в почву менее опасно для нее, чем поступление тех же металлов в свободном виде из атмосферы. Однако следует помнить, что органическое вещество осадка сточных вод под действием почвенной и собственной микрофлоры сравнительно быстро минерализуется, высвобождая тяжелые металлы. Поэтому на участках, интенсивно удобрявшихся осадками сточных вод, а значит, загрязненных тяжелыми металлами, в дальнейшем следует периодически вносить повышенные нормы чистых от металлов органических удобрений, чтобы сохранять высокую поглотительную способность почвы и этим препятствовать повышению в ней подвижности металлов.

Следовательно, от формы, в которой металл содержится в почве, а также от его концентрации зависит проявление фитотоксичности. Если металлы находятся в поглощенном состоянии или в составе нерастворимых соединений, то мы вправе говорить о потенциальной фитотоксичности почвы, которая может проявиться со временем в результате минерализации органического вещества в связи с интенсивным использованием минеральных удобрений или возрастанием кислотности почвы. Эти процессы снижают почвенное плодородие не только за счет потери элементов питания; в таких условиях потенциальная фитотоксичность переходит в эффективную или, лучше сказать, в активную форму.

Вот почему применение многих видов удобрений, и прежде всего осадков сточных вод городов, не вызывает беспокойства в начальный период, когда тяжелые металлы, содержащиеся в них, обладают потенциальной фитотоксичностью. Проявлению их отрицательного действия на растения препятствует поглотительная способность органического вещества. Не представляют опасности в первое время и промышленные отходы с большим содержанием тяжелых металлов в виде труднорастворимых соединений, причем в сочетании с такими соединениями, которые препятствуют переходу металлов в подвижное состояние (наличие в отходах известнионов ортофосфорной кислоты и др.).

Задача агрохимической службы состоит в том, чтобы потенциальная форма почвенной токсичности (природная или приобретенная) не переходила в активную. Эта задача решается постоянно. Примером может служить известкование кислых почв, в которых фитотоксичность обусловлена в основном наличием тяжелых (железо, марганец) и фитотоксичных (алюминий) металлов, отрицательное действие которых на растения и микроорганизмы проявляется в условиях повышения их подвижности и исчезает после их иммобилизации в результате изменения рН при нейтрализации почвенной кислотности или увеличения поглотительной способности почвы.

ПРИЕМЫ СНИЖЕНИЯ ФИТОТОКСИЧНОСТИ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ

Основные факторы, влияющие на подвижность тяжелых металлов в почвах

Тяжелые металлы в одной и той же почве содержатся в различных формах и могут нести положительный заряд (M^+), выступая как катионы, или отрицательный (M^-), если являются анионами кислот (хромовой, молибденовой и др.); амфотерные элементы в зависимости от рН почвы могут быть заряжены и положительно, и отрицательно (M^\pm); имеются в почве и нейтральные формы металлов (M^0). Следовательно, тяжелые металлы в почвах можно представить как сумму различных форм: $M = M^+ + M^- + M^\pm + M^0$.

Оказывая влияние на почвенный поглощающий комплекс (ППК), направленное на снижение подвижности металлов, нельзя добиться положительного эффекта в отношении всех форм металлов, присутствующих в почвах. R. Camerlynck и L. Kiekens (1982) приводят следующую схему взаимодействия металлов с почвой (табл. 50).

Все почвы обладают смешанным типом обмена ионов, но с наиболее ярко выраженной специализацией — катионной или анионной. В почвах Нечерноземной зоны наиболее ярко выражен катионный тип обмена.

50. Влияние типа обмена ионов в почве на их подвижность

Тип обмена	Удерживаются ППК	Не удерживаются ППК
Анионный	M^-, M^\pm	M^+, M^0
Катионный	M^+, M^\pm	M^-, M^0
Смешанный	M^+, M^-, M^\pm	M^0

Поглотительная способность почв обусловлена наличием в них мелкодисперсной фракции различных минералов, органического вещества, минеральных и органических кислот. Поглонительная способность в зависимости от того, чем она вызвана, может подразделяться на физическую, химическую, биологическую и физико-химическую.

Физическая поглонительная способность почв в какой-то мере связана с размером частиц минеральной фракции и быстро увеличивается с уменьшением их размера, так как при этом возрастают суммарная поверхность и адсорбирующая способность частиц. Однако характер поверхности имеет решающее значение для проявления поглонительных свойств последних. Так, степень измельчения кварца практически не сказывается на емкости поглощения катионов. Совсем другое наблюдается, если мы имеем дело с частицами вермикулита, монтмориллонита — глинистыми минералами со слоистой структурой, при которой слои могут расходиться на определенное расстояние, от которого зависит поглощение уравновешивающих катионов.

Глинистые или тяжелосуглинистые почвы, содержащие монтмориллонит, вермикулит и подобные им минералы, обладают большой поглонительной способностью. Емкость катионного обмена на 100 г различных глин составляет приблизительно 3—15 мг-экв. для каолинита, 10—40 мг-экв. — для иллита и хлорита, 80—150 мг-экв. — для монтмориллонита и 100—150 мг-экв. — для вермикулита. Поэтому почвы, имеющие одинаковый механический состав, могут существенно различаться емкостью катионного обмена. Так, глинистые почвы, минералогический состав которых представлен преимущественно каолинитом, могут обладать такой же поглонительной способностью, как супесчаные и песчаные почвы.

Почвенные минеральные и органические коллоиды несут преимущественно отрицательный заряд, поэтому обладают четко выраженными способностями поглощать катионы — положительно заряженные ионы металлов.

Некристаллические глинистые минералы, такие, как аллофан, цеолит и др., могут фиксировать и адсорбировать как катионы, так и анионы. Сорбция тяжелых металлов минералами уменьшается с увеличением кислотности почвы. Для уменьшения подвижности и фитотоксичности металлов в почвах, имеющих небольшую емкость катионного обмена, необходимо проводить их глинование глинами, содержащими монтмориллонит или вермикулит.

Другой очень важной и обязательной частью почвы является органическое вещество. Оно представлено отмершими частями растений и микробной биомассой. Органическое вещество претерпевает целый ряд превращений под действием микроорганизмов.

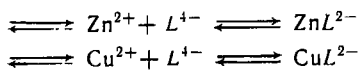
образуя перегной — обычно темноокрашенную часть почвы. В состав перегнойа, или гумуса, входят гуминовые и фульвокислоты. Органическое вещество почвы содержит основные биогенные элементы, необходимые для жизнедеятельности высших растительных и микробных организмов. Эта составная часть почвы характеризуется большой водоудерживающей, катионной и аниопогло- тительной способностью. Тяжелые металлы хорошо адсорбируются органическим веществом почвы. С другой стороны, определенные органоминеральные соединения некоторых металлов могут обла- дать высокой подвижностью, в виде таких комплексов хорошо мигрируют с почвенной влагой и могут поступать в растения.

Изучение растворимости соединений Mn, Pb, Co, Zn, Ni и Cu как функции содержания в почве органического вещества показа- ло, что растворимость соединений Cu, Ni и Zn органических комп- лексов увеличивается максимум на 10% с увеличением содержа- ния органического вещества в почве до 75%. У Mn растворимость от всего количества достигает 30% при содержании в почве 50% органического вещества. Необходимо отметить, что органическое вещество — лучший сорбент тяжелых металлов по сравнению с минеральными коллоидами, особенно в кислой среде. Способность органического вещества почвы поглощать катионы и анионы тя- желых металлов неодинакова для разных элементов. Элементы с радиусом ионов 0,052—0,093 нм могут занимать октаэдральную позицию Al, Fe и Mg в октаэдрах глинистых минералов. Марганец, цинк, медь, кобальт, никель и хром имеют соответствующие ра- диусы ионов и могут фиксироваться в алюмосиликатах. Большие ионы у свинца и кадмия, поэтому они неэффективно поглоща- ются глинами, но могут удерживаться органическим веществом. Все это говорит о том, что разные почвы неодинаково поглощают и удерживают различные тяжелые металлы.

Обычно комплексные соединения металлов непрочны и легко разрушаются в почве под действием различных факторов, среди которых не последнее место занимает микробиологическая дея- тельность. Стабильность комплексных соединений металлов умень- щается в такой последовательности: $Hg^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$.

Между почвенными мицеллами с поглощенными в обменном состоянии металлами и комплексными соединениями металлов с лигандами устанавливается определенное динамическое равнове- сие. Металлы, переходящие в почвенный раствор, могут вступать в реакции с лигандами. Последние, распадаясь, высвобождают металлы, которые поглощаются обменно из почвенного раствора минеральными и органическими коллоидами:

Почвенная мицелла	Zn
	Cu



где L^{4-} — лиганд, или комплексный агент с 4 валентностями.

Для тяжелых металлов очень существенно химическое поглощение, или преципитация — осаждение в виде труднорастворимых соединений (карбонатов, фосфатов или гидроокисей, а также сульфидов). Так, карбонат кадмия при температуре 25°C имеет константу растворимости $2,5 \cdot 10^{-14}$, сульфид — $1 \cdot 10^{-29}$, а гидроокись — $1,2 \cdot 10^{-14}$.

Осаждение металлов в виде труднорастворимых соединений происходит в том случае, если в почве имеется достаточная концентрация металла в растворе и присутствуют анионы соответствующих кислот. Причем образование осадка возможно при разных, часто очень низких концентрациях металла в растворе, особенно с ионами фосфорных кислот.

Биологическое поглощение металлов заключается в уменьшении их подвижности в связи с переходом в живое органическое вещество как высших, так и низших форм организмов, населяющих почву. Определенная часть наиболее подвижных форм металлов поступает в растения через корневые системы (табл. 51). Первый этап биологического поглощения металлов растениями — электростатическая адсорбция на поверхности корня, далее металлы проникают в ткани растений и вступают в различные биохимические реакции. Если металлы поглощаются сельскохозяйственными культурами, они отчуждаются с урожаями и почвы освобождаются таким образом от части наиболее подвижных форм элементов. Другой вид биологического поглощения — усвоение металлов микроорганизмами — бактериями, грибами, водорослями. Существуют бактерии и грибы, вырабатывающие особые вещества, облегчающие проникновение металла в клетки. В тех случаях, когда в загрязненных почвах обитают устойчивые к тяжелым ме-

51. Содержание металлов, мышьяка, сурьмы и селена в растениях и вынос их с урожаем (Kloke A., 1980)

Элемент	Содержание в растительном материале, мг/кг сухой массы	Вынос, г/га в год	Элемент	Содержание в растительном материале, мг/кг сухой массы	Вынос, г/га в год
Sb	0,06	1—5	Mo	0,3—5	10—50
As	0,1—1	1—55	Ni	0,4—3	10—30
Be	0,1	0,5—1	Hg	0,005—0,01	0,2—1,5
Pb	0,1—5	1—80	Se	0,02—2,0	1—15
Cd	0,05—0,2	0,3—8	V	0,1—10	1—100
Cr	0,2—1	1—10	Zn	15—100	100—500
Co	0,3—0,5	1—6	Sn	0,8—6	5—50
Cu	2—12	30—150			

52. Переход в растения гороха 3- и 6-валентного хрома из кислой и известкованной почвы

Вариант	Содержание, Сг *	
	в растении, мг/кг сухого вещества	в почве, мг/кг
Контроль — NPK	0,6	Следы
NPK + 5 мг/кг Cr ³⁺	1,0	1,3
NPK + 10 мг/кг Cr ³⁺	1,8	1,5
NPK + 15 мг/кг Cr ³⁺	0,9	2,8
Контроль — NPK + известь	0,6	1,0
NPK + 5 мг/кг Cr ³⁺ + известь	4,0	1,7
NPK + 10 мг/кг Cr ³⁺ + известь	4,6	3,0
NPK + 15 мг/кг Cr ³⁺ + известь	3,8	3,8
NPK + 5 мг/кг Cr ⁶⁺	3,8	1,3
NPK + 10 мг/кг Cr ⁶⁺	4,3	2,3
NPK + 15 мг/кг Cr ⁶⁺	4,3	3,0
NPK + 5 мг/кг Cr ⁶⁺ + известь	3,5	2,8
NPK + 10 мг/кг Cr ⁶⁺ + известь	4,3	3,0
NPK + 15 мг/кг Cr ⁶⁺ + известь	4,6	3,5

* Сг извлекался из почвы ацетатно-буферным раствором с рН 4,8.

таллам микроорганизмы, они способны удерживать значительные количества токсичных элементов. Так, например, Си связывается с клеточной поверхностью, а ртуть проникает внутрь клетки, где связывается с определенными функциональными группами, такими, как молекулы ферментов. Микроорганизмы способны концентрировать тяжелые металлы внутри клеток или на своей поверхности, при этом часть микроорганизмов гибнет, что зависит от физиологического состояния клеток и условий окружающей среды.

Существенное влияние на подвижность металлов оказывает рН почвы. В кислом интервале рН подвижность многих тяжелых металлов повышена и уменьшается по мере нейтрализации кислотности среды. При нейтрализации наблюдается увеличение катионной поглотительной способности почв. Содержащиеся в кислых почвах в подвижном состоянии Fe, Al, Mn при нейтрализации превращаются в нерастворимые гидроксиды, которые образуют коллоиды, хорошо адсорбирующие другие тяжелые металлы из почвенного раствора. Имеется ряд металлов, подвижность которых при нейтрализации почвы возрастает. К ним относятся молибден и хром, которые способны в слабокислой и щелочной среде образовывать растворимые соли молибденовой и хромовой кислот. Молибден и хром в этих случаях шестивалентны и входят в состав анионов.

Возрастание подвижности 3-валентного хрома при известковании кислой почвы наблюдалось в вегетационном опыте с горохом (табл. 52). В кислую (рН 4,5) легкосуглинистую дерново-

подзолистую почву внесли соли 3- и 6-валентного хрома из расчета 5, 10 и 15 мг/кг почвы. Схема опыта предусматривала изучение подвижности хрома и его перехода в растения из кислой и известкованной почвы. Известкование было проведено по полной гидролитической кислотности.

Под действием известкования поступление 3-валентного хрома в растения гороха (фаза цветения) возрастало примерно в 4 раза и достигало уровня, который наблюдался в вариантах с 6-валентным хромом, в то время как известкование не оказывало никакого влияния на концентрацию хрома в растениях при внесении его в почву в 6-валентной форме. При известковании несколько увеличивалось и количество подвижного хрома в почве.

На подвижность тяжелых металлов в почве и их фитотоксичность, как указывалось раньше, оказывает влияние валентность металлов, которая зависит от окислительно-восстановительных условий, складывающихся в почве. В хорошо аэрируемых структурных и легких почвах развиваются окислительные процессы, которые связаны с присоединением газообразного кислорода из воздуха. При этом происходит окисление веществ, находящихся в твердой и жидкой фазах почвы в виде ионов. В условиях избыточного увлажнения, когда в почве преобладают анаэробные процессы разложения органического вещества, микроорганизмы для своего дыхания используют кислород окисленных соединений, восстанавливая последние. Так образуются соединения 2-валентного железа, одновалентной меди, 2-валентного марганца и др.

Сильной миграционной контрастностью в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала почвы обладают цинк, медь, никель, кобальт, уран. Они подвижны в условиях окисления и очень слабо мигрируют в среде, где преобладают процессы восстановления.

Таким образом, в почвах находятся различные по растворимости и подвижности формы металлов: нерастворимые, входящие в состав почвенных минералов; обменные, находящиеся в динамическом равновесии с ионами данного металла в почвенном растворе; подвижные, растворимые формы, присутствующие в почвенном растворе. Между ними существует тесная связь и возможно взаимопревращение одних форм в другие.

Знакомство с основными факторами, влияющими на подвижность тяжелых металлов в почвах, подсказывает наиболее эффективные приемы снижения их фитотоксичности и перехода в растения.

Известкование

Известкование называют химической мелиорацией кислых почв. Так как кислотность развивается в почвах гумидных регио-

53. Изменение рН_{KCl} почвы под влиянием различных фракций известковых удобрений через 2 мес после известкования (Козловский Е. В. и др., 1983)

Размер частиц, мм	Доломитовая мука	Известняковая мука	Гажа	Размер частиц мм	Доломитовая мука	Известняковая мука	Гажа
1—2	5,2	5,2		0,16—0,25	5,9	6,2	6,2
0,5—1,0	5,3	5,4	—	Мельче 0,16	6,3	6,4	6,3
0,25—0,5	5,8	5,8	—	Без извести	4,8	4,8	4,8

нов с избыточным увлажнением, то прием этот носит зональный характер и не является универсальным. Разумеется, известкование нейтральной почвы с целью снижения подвижности и фитотоксичности металлов ничего не дает, оно целесообразно только на почвах с повышенной концентрацией водорода, подвижного алюминия, железа, марганца. Если бы известкование делалось с целью обеспечить растения кальцием, то вместо извести с большим успехом можно было бы использовать его соединения, растворимые в воде: нитрат, хлорид, моносulfат или гипс. Последний, правда, обладает ограниченной растворимостью, но все же значительной по сравнению с известью — основным материалом, используемым для известкования.

Эффективность известкования во многом зависит от качества извести и способа ее внесения в почву. Так как карбонат кальция — соединение, нерастворимое в воде, для его быстрого взаимодействия с водородом, алюминием, железом и марганцем важно обеспечить большую суммарную поверхность частиц материала. Превращение извести в пыль с диаметром частиц не более 0,25 мм существенно снижает время нейтрализации и позволяет в лабораторных условиях получить позитивный эффект буквально через несколько минут или часов, что зависит от влажности почвы и тщательности перемешивания извести с ней. Однако активность взаимодействия известкового материала (извести, мела, мрамора, гаж и т. д.) с кислотами, содержащимися в почвах, зависит не только от суммарной поверхности ее частиц, но и от возраста и геологических условий формирования карбоната кальция, степени его кристаллизации. Следовательно, скорость проявления положительного эффекта химической мелиорации зависит не только от концентрации карбоната кальция в породе, степени ее измельчения, но и от геологического возраста породы и ее кристаллизации. Разумеется, если сравнивать эффект от известкования гажой и мрамором или доломитом, то преимущество будет за аморфной известью озерного происхождения (табл. 53).

Защитное действие извести на почвах, обладающих ярко выраженной фитотоксичностью, обусловленной существенным содер-

**54. Влияние различных материалов,
используемых для нейтрализации почвенной кислотности*,
на накопление викай ^{90}Sr и содержание в ней кальция**

Вариант	Содержание		С. Е.**, % к контролю
	^{90}Sr в расте- ниях, % к контролю	Са, % к сухому веществу	
Контроль (без известкования)	—	0,87	—
Известкование по гидrolитической кис- лотности:			
мелом	52,6	1,95	23,2
цементной пылью	45,4	1,95	20,0
известняковой мукой —			
Угловского месторождения	55,5	2,00	24,4
Руксальского мраморного завода	52,6	1,56	29,4
Сланцевского месторождения	50,0	1,76	24,4
Бельгопского месторождения	47,6	1,67	25,0
Изборского месторождения	50,0	1,68	26,3
сланцевой золой	45,4	1,76	22,2
доломитом	64,1	1,15	47,6
НСР _{0,95}	± 7,2	± 0,2	

* Почва опыта дерново-подзолистая супесчаная, рН 4, емкость поглощения катионов 8,4 мг-экв./100 г почвы.

** С. Е.— стронциевая единица (показывает радиоактивность ^{90}Sr 0,037 Бк, приходящуюся на 1 г кальция).

**55. Влияние удобрений и извести на содержание ^{226}Ra в зеленой массе гороха,
Бк/кг сухого вещества**

Вариант	Известкованная почва	Неизвесткован- ная почва
Аммофос + КСl	7,8	12,0
Двойной суперфосфат + КСl	4,5	6,6
Нитроаммофос + КСl	27,9	54,4
Фосфоритная мука + КСl + NH_4NO_3	19,5	26,7

жанием тяжелых металлов и их подвижностью, проявляется в результате комплекса позитивных изменений в почвенной системе на разных уровнях — химическом, физическом и биологическом.

Во-первых, известкование изменяет состав поглощенных катионов в твердой фазе почвы: водород в значительной степени замещается кальцием. При этом происходят нейтрализация среды и образование коллоидов гидроксидов большинства тяжелых металлов, находящихся в почвенном растворе. Несколько возрастает катионная поглотительная способность почвы.

Во-вторых, нейтральная или близкая к ней реакция почвенной среды активизирует деятельность бактериальной микрофлоры; существенно возрастает биомасса микроорганизмов, часть кото-

56. Влияние норм извести на содержание некоторых металлов в сене клевера красного, мг/кг (Козловский Е. В. и др., 1983)

Вариант	Медь	Цинк	Марганец	Железо
Контроль (без извести)	4,82	15,0	99,3	173,4
Известь:				
по 1 Нг 1 раз	2,33	9,5	64,3	140,7
по 1 Нг 2 раза	2,79	8,5	55,0	140,9
по 0,5 Нг 1 раз	3,19	10,9	32,3	149,2

рых может включать тяжелые металлы в состав своего тела; усиливается процесс биологического поглощения металлов, и если он интенсивнее процесса минерализации органического вещества почвы, наблюдается снижение подвижности металлов, но она может и не измениться, если процессы высвобождения металлов будут уравновешены поглощением их живым веществом микробов.

В-третьих, известкование обогащает почву кальцием, который способствует коагуляции почвенных коллоидов, укрепляет почвенные агрегаты, улучшает структуру почвы, косвенно влияет на окислительно-восстановительный потенциал, активизирует процессы окисления.

В-четвертых, существенное увеличение концентрации кальция в почвенном растворе создает условия для проявления антагонизма ионов щелочно-земельных элементов, среди которых стронций, барий, радий относятся к тяжелым металлам. «Конкуренция» за места поглощения на поверхности корней в данном случае будет не в их пользу. Поэтому на известкованных почвах содержание в растениях стронция, бария и радия меньше, чем на тех же почвах без известкования (табл. 54, 55).

Растения, выращенные на известкованных почвах, содержат существенно меньше тяжелых металлов, чем растения контрольных вариантов (табл. 56).

Однако известкование как прием снижения фитотоксичности металлов не универсален. Раньше уже было сказано, что хром и молибден в нейтральных и слабощелочных почвах более подвижны, чем в почвах кислых. Следовательно, известкование почв, содержащих повышенные концентрации этих металлов, может сделать их непригодными для выращивания ряда культур. В табл. 57 показано, что при внесении в почву органического вещества в составе осадков сточной воды, полученных с разных станций аэрации, в растениях яровой пшеницы при известковании почвы уменьшается содержание цинка, марганца, кадмия, меди и свинца по сравнению с аналогичными вариантами опыта без известкования. Исключение составляет хром. Известь не уменьшила его переход в растения, а в отдельных случаях на известкованных почвах наблюдалась тенденция к его накоплению растением.

57. Влияние известкования на содержание тяжелых металлов в соломе разных очистных сооружений,

Вариант (код осадка)	Цинк		Марганец		Кадмий	
	б. и.	и.	б. и.	и.	б. и.	и.
Контроль	20,6	16,9	465	263	1,2	0,6
1	32,9	27,8	487	313	1,1	0,7
2	65,0	26,3	441	347	2,5	1,6
3	65,0	25,4	494	269	1,0	0,7
4	52,5	30,3	459	256	0,9	0,9

Примечание. б. и.— без известки; и.— известкованные; исходная кислотность осадков сточных вод 50 г сухого вещества на сосуд.

При внесении в кислую почву (pH_{KCl} 4,5) солей, содержащих хром в 3- и 6-валентной форме, установлено, что в 6-валентной форме он хорошо поступал в растения, а 3-валентный хром примерно так же поступал в варианте с известкованием. Этот опыт хорошо демонстрирует опасность накопления хрома растениями при нейтрализации кислотности почв, содержащих этот элемент.

В опыте с осадками сточных вод, существенно загрязненных хромом, установлено, что реагентная обработка осадка с целью его частичного обезвоживания на станции аэрации по традиционной технологии с добавлением 3% хлорного железа и 10% известки к массе осадка делает его потенциально фитотоксичным, что хорошо проявляется при сжигании осадка и использовании полученной при этом золы в качестве удобрения (табл. 58). Опыт проводился на кварцевом песке с питательной смесью Кнопа. На 10 кг песка вносили 50 г сухого осадка или золу, полученную от сжигания такого же количества осадка. Изучали осадки одной станции аэрации, обработанные известью и хлорным железом и без реагентов. Состав использованных в опыте осадков приведен в табл. 59.

Различия в содержании металлов в осадках обусловлены вариациями их состава в зависимости от времени отбора проб, а не технологией обезвоживания. Исключение составляет железо, так как при реагентной обработке оно добавляется к обезвоживаемому осадку. Этим объясняется его высокое содержание в осадке с использованием известки.

Из табл. 58 видно, что зола осадка, для обработки которого была использована известка, приводит к резкому падению продуктивности гороха, что объясняется существенным повышением содержания в нем хрома, меди и падением концентрации марганца.

В аналогичном опыте с золой осадка, содержащего хром в заметных количествах, были получены результаты, приведенные

яровой пшеницы, выращенной на почве, удобренной осадками сточных вод
мг/кг сухого вещества

Хром		Медь		Свинец	
б. и.	и.	б. и.	и.	б. и.	и.
1,9	2,1	88,8	72,5	6,0	5,0
2,0	2,0	61,3	58,1	5,0	4,5
2,0	2,1	98,8	66,9	6,0	4,8
2,0	2,0	68,8	56,8	5,0	4,8
2,3	2,6	88,1	65,0	6,3	6,3

$p_{H_{KCl}}$ 4,4—4,6. после известкования — 6,3—6,6. Во всех вариантах нормы внесения

Содержание тяжелых металлов в осадках сточных вод, использованных в опыте,
мг/кг сухого вещества

Код осадка	Цинк	Марганец	Кадмий	Хром	Медь	Свинец
1	1297	276	44	160	700	150
2	2250	1750	218,8	1375	2937	15
3	4281	2812	6,1	2875	120	134
4	2281	818	10,8	144	209	48

58. Влияние осадка и его золы на продуктивность растений гороха
и содержание в них металлов

Вариант	Урожай- ность, г/сосуд	Содержание металлов, мг/кг сухого вещества					
		Cu	Zn	Ni	Cr	Fe	Mn

Контроль (питательная смесь

Кнопка—фон)	108,7	14,4	38,8	10,0	17,5	196,9	55,0
Фон + ОСВ (РО)	188,7	22,7	34,4	20,0	16,2	159,4	50,0
Фон + ОСВ	192,5	24,4	68,8	19,1	13,7	171,9	65,6
Фон + зола ОСВ (РО)	33,7	31,5	32,5	20,0	21,9	187,5	21,9
Фон + зола ОСВ	158,7	24,4	40,6	16,9	14,7	181,2	50,0

Примечание. ОСВ — осадок сточных вод; РО — реагентная обработка осадка сточных вод известью и хлорным железом.

59. Содержание металлов в осадках сточных вод, мг/кг сухого вещества

Технология обезвоживания	Zn	Mn	Cu	Fe	Co	Cr	Pb	Cd	Ni
-----------------------------	----	----	----	----	----	----	----	----	----

С использованием

извести	1460	1700	1550	37 000	1,75	3100	125	4,6	300
Без извести	3000	1900	1650	19 500	1,38	3400	170	5,0	385

60. Действие золы осадка сточных вод, содержащего хром, на продуктивность гороха и содержание в нем металлов, мг на 1 кг сухого вещества

Вариант	Урожайность, г/сосуд	Содержание металлов, мг/кг сухого вещества						
		Cu	Zn	Ni	Fe	Cr	Cd	Mn
Контроль (питательная смесь Кнопа—фон)	58,3	5,0	44,5	10,0	143,0	12,0	0,6	32,0
Фон + зола ОСВ:								
с высоким содержанием хрома	7,2	8,0	13,0	6,3	110,0	48,0	0,7	7,2
с низким содержанием хрома	63,1	4,0	22,5	12,5	135,0	10,0	0,9	61,0

в табл. 60. Резкое снижение продуктивности гороха в варианте с золой осадка, содержащего хром, объясняется фитотоксичностью этого элемента, так как окись кальция, находящаяся в золе, способствовала повышению подвижности хрома и его накоплению в растениях при существенном уменьшении поступления марганца.

Отсюда следует, что известкованию почв, загрязненных тяжелыми металлами, должно предшествовать их обследование не только на кислотность и содержание основных биогенных элементов, но и на хром, если вероятность поступления этого элемента в почву из атмосферы или с удобрениями велика. Однако фитотоксичность хрома может и не проявиться при известковании, если емкость катионного и анионного поглощения почвы велика и обусловлена высоким содержанием органического вещества.

Обогащение почвы органическим веществом

Внесение в почву органического вещества рассматривается земледельцами как прием повышения ее плодородия. Действительно, органические удобрения содержат все необходимые биогенные элементы для роста и развития культурных растений. Преимущество этого вида удобрений по сравнению с минеральными в многообразии положительного воздействия его на почву и растения, заключающегося прежде всего в том, что применение органических удобрений можно рассматривать не только как источник элементов питания, но и как прием физической мелиорации почв. Органическое вещество, разлагаясь в почве, выделяет тепло, его минерализация сопровождается высвобождением минеральных веществ, углекислоты, аммиака и др. При разложении органических веществ образуются гуминовые и фульвокислоты. К недостаткам органических удобрений относятся медленное вы-

61. Содержание тяжелых металлов в вариантах опыта
(Kiekens L., Cottenic A., Van Landshoot G., 1984)

Вариант		Содержание в почве, мг/кг			
Добавлен осадок, %	Добавлены неорганические соли *	Zn	Cu	Cd	Ni
0	0	0	0	0	0
1,25	1	51	13,7	1,1	2,5
2,50	2	102	27,4	2,2	5,0
5,00	3	205	55	4,4	10,0
10,00	4	410	110	8,8	20,0

* 1—4 — содержание металлов эквивалентно их количеству в ОСВ.

свобождение необходимых растениям азота и фосфора, низкая их концентрация, что заставляет вносить большие количества органики.

Необходимо учитывать, что органические удобрения в зависимости от происхождения и технологии подготовки к внесению в почву имеют разное удобрительное и почвоулучшительное свойство. Все многообразие органических удобрений можно свести в две группы — биологически активную — экскременты животных, человека, птицы; биологически инертную — торф и различные смеси торфа с минеральными добавками (ТМАУ, ТМУ, ТМАУЗ и др.). Первая обогащает почвенную микрофлору организмами, способствующими быстрой минерализации как самого удобрения, так и остатков растений; вторая — может увеличивать емкость поглощения и водоудерживающую способность почвы. Однако в любом случае органическое вещество выступает как хороший адсорбент катионов и анионов, повышает буферность почвы, понижает концентрацию солей в почвенном растворе. Все это способствует снижению фитотоксичности многовалентных тяжелых металлов, препятствует их поступлению в растения. Для примера можно привести данные опыта L. Kiekens, A. Cottenic, G. Van Landshoot (1984), которые сравнили поступление тяжелых металлов в растения итальянского райграса при внесении их в песчаную и глинистую почвы в виде ОСВ и чистых минеральных солей в эквивалентном количестве по содержанию Zn, Cu, Cd и Ni. К почве добавляли разное количество осадка и соответственно неорганических солей тяжелых металлов (табл. 61).

pH_{H_2O} песчаной почвы был равен 6, емкость катионного поглощения — 8 мг-экв./100 г, содержание углерода — 1,2%; глинистая почва имела pH_{H_2O} 7,6, емкость катионного поглощения — 20 мг-экв./100 г и содержание углерода — 1,5%. Осадок сточных вод имел pH 6, содержание кадмия — 88 мг/кг, меди — 1096 мг/кг,

62. Концентрация тяжелых металлов в растениях итальянского райграсса, выращенного на разных почвах с внесением неорганических солей металлов и органического вещества, адсорбировавшего эти металлы, мг/кг сухого вещества

Вариант	Песчаная почва				Глинистая почва			
	Zn	Cu	Cd	Ni	Zn	Cu	Cd	Ni
Контроль	46	12,2	0,6	3,4	41	12,2	0,8	4,4
Неорганические соли:								
1-й вариант	95	15,6	1,1	5,4	50	12,4	1,2	4,5
2-й »	230	19,5	2,7	9,9	65	12,8	1,8	5,2
3-й »	625	21,0	4,5	25,1	86	13,5	2,6	7,3
4-й »	1772	27,0	12,8	102,0	146	14,5	3,7	9,4
Осадок сточных вод, % к почве:								
1,25	71	13,4	1,1	4,4	49	13,0	0,9	5,2
2,50	92	16,0	1,3	5,1	64	14,0	1,2	5,2
5,00	156	18,9	1,9	9,2	80	13,8	1,5	6,2
10,00	226	19,8	2,4	12,9	130	13,4	2,2	6,9

63. Влияние глинования и внесения органического вещества (0, 5, 10%) на поступление ^{239}Pu в проростки ячменя

Глинистый минерал, %	Поступление ^{239}Pu , пКи/г, при внесении органического вещества, %			НСР _{0,95}
	0	5	10	
Каолинит (1:1):				
5	48,9	20,0	17,4	13,6
10	23,7	24,0	20,6	5,1
25	20,5	19,3	21,2	7,7
НСР _{0,95}	13,67	6,4	6,5	—
Монтмориллонит (2:1):				
5	38,4	22,7	15,8	11,4
10	21,3	16,9	6,6	7,0
25	17,3	15,6	9,4	4,5
НСР _{0,95}	11,5	7,0	4,5	--

цинка — 4099 мг/кг, никеля — 200 мг/кг (извлекались царской водкой).

Из табл. 62 видно, что внесение тяжелых металлов с органическим веществом ОСВ городской канализации препятствует их поступлению в растения. Особенно четко это проявляется на легких почвах с малой емкостью катионного поглощения, на глинах разница по вариантам опыта сглаживается, так как наряду с органическим веществом сама почва проявляет отличную способность поглощать и удерживать металлы.

Ранее отмечалось, что токсичность металлов в почве зависит не столько от их концентрации, сколько от подвижности, способности переходить в раствор. Отсюда все приемы, направленные на снижение растворимости и подвижности тяжелых

64. Состав смесей для выращивания растений

№ п/п	Компонент	Содержание, г		
1	Песок	475	450	425
	Глина	25	25	25
	Органическое вещество	—	25	50
2	Песок	450	425	400
	Глина	50	50	50
	Органическое вещество	—	25	50
3	Песок	375	350	325
	Глина	125	125	125
	Органическое вещество	—	25	50

65. Влияние глинования и внесения органического вещества на поступление ^{241}Am в проростки ячменя

Глинистый минерал, %	Поступление ^{241}Am , пКи/г, при внесении органического вещества			НСР _{0,95}
	0	5	10	
Каолинит (1:1):				
5	6883,9	30,57	25,6	737,5
10	6283,0	22,80	27,4	755,8
25	2697,4	17,95	23,5	293,4
НСР _{0,95}	1089,06	6,60	8,8	—
Монтмориллонит (2:1):				
5	33,7	13,6	13,8	6,3
10	17,6	13,9	7,1	2,5
25	13,6	6,5	6,4	1,8
НСР _{0,95}	15,5	1,6	2,5	—

металлов в почвах, приводят к уменьшению их фитотоксичности, снижению поступления в растения.

Наиболее опасным является, как мы видим, загрязнение тяжелыми металлами легких почв, содержащих преимущественно окись кремния и фракцию песка. Эти почвы характеризуются очень низкой поглотительной способностью, хорошей дренированностью, высокими окислительными свойствами. Улучшение вододерживающей и поглотительной способности таких почв создает условия, защищающие растения от неблагоприятных воздействий фитотоксичных элементов. Хорошие результаты может дать глинование легких почв глинами, содержащими алюмосиликаты типа монтмориллонита (табл. 63).

В. N. Vyas, K. B. Mistry (1981) провели опыт по внесению глины и органического вещества (C:N=21:1) в кварцевый песок, на котором получали 3-недельные проростки ячменя. Были приготовлены смеси песка, глины и растительного компоста (табл. 64). В полученные смеси были введены одинаковые количества $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ и $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$. В проростках эти радионуклиды определяли на гамма-спектрометре (табл. 65).

66. Изменение содержания подвижных форм металлов в почве, удобренной смесью торфа с осадком (1:1) и чистым осадком сточных вод, мг/кг

Срок компостирования, мес	Осадок					Осадок + торф				
	Zn	Cr	Fe	Cu	Mn	Zn	Cr	Fe	Mn	Cu
1	20,9	4,4	24,3	3,0	82,4	20,6	3,9	21,6	60,0	1,7
2	23,0	7,2	93,5	5,2	112,2	19,0	6,2	31,2	85,0	3,6
3	24,4	6,5	109,5	3,2	196,4	21,4	5,6	17,2	142,8	2,1

Данный эксперимент продемонстрировал разную способность глин и органического вещества удерживать радионуклиды от их поступления в растения. Он подтвердил огромное значение органического вещества как сорбента тяжелых металлов, предотвращающего их чрезмерное поступление в растения, и большую роль в этом монтмориллонита.

Однако глинование требует существенных затрат и технологически трудно выполнимо. Поэтому наиболее простым способом улучшения песчаных и легкосуглинистых почв является использование высоких норм органических удобрений, свободных от тяжелых металлов (торфа, компостов из торфа и навоза сельскохозяйственных животных, птичьего помета и др.).

Если в такие почвы вносят в качестве органического удобрения ОСВ, содержащий примеси тяжелых металлов, создается потенциальная опасность в дальнейшем существенного загрязнения сельскохозяйственных культур, так как органическое вещество осадка быстро минерализуется под действием микроорганизмов и высвобождает металлы, находившиеся ранее в поглощенном состоянии. Поэтому целесообразно вносить в почвы не чистые осадки, а их смеси с торфом предпочтительно низкой степени разложения. Органическое вещество торфа обладает повышенной устойчивостью к минерализации по сравнению с органическим веществом ОСВ. Механическая смесь этих компонентов минерализуется в почве последовательно: после минерализации органического вещества осадка, удерживающего металлы в поглощенном состоянии, эстафета поглощения переходит торфу, который обладает свойствами природного катионита, тем самым пролонгируется состояние ограниченной подвижности металлов в легкой почве. Ниже приведены данные по изменению подвижности металлов в почве, удобренной чистым осадком и его смесью с торфом. Опыт проведен в термостате при 28° С и 80% -й влажности почвы (табл. 66).

Металлы извлекали 1 н. раствором HCl при соотношении почва:кислота 1:10. При внесении в почву чистого осадка через

3 мес наблюдается существенное повышение подвижности железа (в 4 раза), марганца (более чем в 2 раза), очень слабо возрастала подвижность цинка и меди. Добавление торфа к осадку существенно снизило подвижность меди уже через месяц компостирования, по остальным металлам за этот срок наблюдалось незначительное снижение подвижности, а по цинку оно отсутствовало; через 3 мес подвижность железа в варианте с торфом была в 7 раз ниже, чем в почве с чистым осадком. Неодинаковое влияние органического вещества торфа на трансформацию тяжелых металлов в почве говорит о сложности процессов их взаимодействий.

Повышение подвижности металлов при компостировании осадка с почвой (осадок был внесен из расчета 50 т/га сухого вещества) может быть обусловлено, с одной стороны, минерализацией органического вещества и разрушением центров адсорбции металлов, а с другой — образованием комплексных соединений металлов с органическими лигандами. Металлы, перешедшие в подвижные формы, могут быть повторно поглощены как микроорганизмами, так и минералами почвы. Этим, видимо, объясняется возрастание подвижности хрома и меди через 2 мес компостирования и снижение ее на 3-й месяц.

Установлено, что обменная емкость торфа зависит от степени его разложения и возрастает с ее повышением.

S. Edward et al. (1979) предлагают для повышения ионообменных свойств слаборазложившегося торфа обрабатывать его серной кислотой. Такой торф может быть применен для извлечения из сточных вод ионов меди, свинца, бария и др. Торфу, обработанному серной кислотой и этилендиамином, могут быть приданы свойства анионита.

Существует и другой, более дорогой путь снижения подвижности тяжелых металлов. Он заключается в применении для этих целей ионообменных смол, которые содержат карбоновые и гидроксильные группы. Смолы используют в кислой форме либо в форме, насыщенной ионами калия, кальция, магния или их смесью. Комплексообразующие ионообменные смолы вносят в почву в виде гранул или порошка в количестве, зависящем от содержания тяжелых металлов (Bayeg A. G., 1974).

Химическое осаждение

Существенного снижения фитотоксичности большинства тяжелых металлов можно добиться, способствуя образованию в почве труднорастворимых солей. Так, обогащение почв растворимыми соединениями ортофосфорной кислоты, с одной стороны, повы-

67. Содержание свинца в овсе и люцерне в зависимости от почвы, уровня ее загрязнения и удобрений, мг/кг сухого вещества

Вариант	Содержание свинца в почве, мг/кг	Овес		Люцерна
		Зерно	Солома	
<i>Почва 1 *</i>				
Без удобрений	100	Нет	6,2	2,5
	500	6,5	23,6	27,6
	1000	8,0	49,6	54,8
Фосфор, 500 мг/кг	100	1,3	0,6	3,4
	500	2,4	7,1	15,1
	1000	2,7	11,5	25,7
<i>Почва 2 **</i>				
Без удобрений	100	1,4	5,9	6,0
	500	8,1	31,4	45,2
	1000	17,7	86,5	357,8
Фосфор, 500 мг/кг	100	Нет	1,0	7,4
	500	2,2	11,2	47,9
	1000	7,6	25,0	143,1

* Почва 1 имела рН 7,8, общего азота — 0,15%, общего углерода — 2,3%, емкость поглощения катионов — 13 мг-экв./100 г, механический состав — супесь.

** Почва 2 имела рН 5,7, общего азота — 0,15%, общего углерода — 2,4%, емкость поглощения катионов — 11 мг-экв./100 г, механический состав — песок.

шает содержание фосфора в почве, улучшая тем самым ее плодородие, с другой — способствует образованию нерастворимых соединений тяжелых металлов. Следует отметить, что данный прием наиболее эффективен при сильном загрязнении почв, так как для образования нерастворимого осадка нужна определенная концентрация, обеспечивающая образование насыщенного раствора соли того металла, осаждения которого нам необходимо добиться. Это видно из результатов опыта А. Maclean, R. Halstead, В. Finn (1969), которые изучали действие фосфора на поступление свинца в овес и люцерну (табл. 67).

Наиболее эффективен этот прием в тех случаях, когда можно ожидать соединения металла с анионом кислоты, образующей соль с очень низким произведением растворимости. Такими свойствами обладает большинство солей ортофосфорной кислоты с многовалентными металлами. Причем произведение их растворимости падает с увеличением степени замещения водорода в молекуле кислоты на металл. Так, произведение растворимости трехзамещенного фосфата свинца $Pb_3(PO_4)_2$ равно $8 \cdot 10^{-43}$. Наряду с ортофосфорной кислотой образованию труднорастворимых солей способствует угольная кислота, так как карбонаты многих металлов также имеют низкие значения произведений растворимости: $PbCO_3 - 7,5 \cdot 10^{-14}$; $CdCO_3 - 5,2 \cdot 10^{-12}$; $HgCO_3 - 9 \cdot 10^{-17}$;

$ZnCO_3—1,5 \cdot 10^{-11}$. Карбонаты могут образовываться в почвах, произвесткованных и удобренных органическим веществом.

С некоторыми тяжелыми металлами анион серной кислоты тоже образует труднорастворимые соли (на этом основан метод определения радия). Свинец может давать с анионами молибденовой и хромовой кислот мало- и нерастворимые в воде соединения.

Использование антагонизма ионов химических аналогов

В физиологии растений есть такое понятие, как антагонизм ионов. При изучении минерального питания растений исследователи установили, что, повышая в питательном растворе концентрацию одного иона, можно наблюдать снижение или увеличение поглощения растением других ионов. В случае, когда один ион подавляет поглощение другого, говорят об антагонизме. Он чаще всего проявляется между элементами — химическими аналогами, т. е. способными конкурировать за одни и те же участки поглощения ионов на корнях растений. Такой антагонизм возможен между Ca и Sr, между Cd и Zn, между K и Cs и т. д. Естественно, что, зная это, можно регулировать поступление ионов в растения, уменьшая накопление токсичных элементов.

Так, в США имеются рекомендации по применению удобрений, содержащих кадмий, с учетом складывающегося соотношения Zn:Cd. Если оно больше 100, количество кадмия, вносимого на 1 га, не должно быть более 6—7 кг, а если это отношение меньше 100, норма внесения кадмия с удобрениями уменьшается до 3—4 кг/га. Подобная рекомендация основана на антагонистических соотношениях ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} при поступлении их в растения, а так как токсичность цинка значительно ниже, то естественно, что из двух зол выбирают меньшее. Увеличение содержания цинка в почве снижает поступление кадмия в растения.

В практических целях предпочтительнее использовать антагонизм легких и тяжелых металлов. Так, поступление в растения Sr можно значительно уменьшить за счет усиления конкуренции между Sr и Ca в почвенном растворе. В ранее описанном опыте с нитратом стронция (см. с. 28) внесение извести и гипса способствовало снижению поступления Sr в гречиху: в варианте с известью — в 11 раз, а в варианте с гипсом, внесенном в количестве, эквивалентном по кальцию норме извести, — в 16 раз. Лучший эффект, полученный при использовании гипса, объясняется более высокой растворимостью сульфата кальция по сравне-

68. Содержание ^{137}Cs в зерне растений, выращенных на дерново-подзолистых почвах при внесении соединений калия (Гулякин И. В., Юденцева Е. В., 1973)

Вариант	Кислая почва				Слабокислая почва			
	На 1 кг сухого вещества, пКи		Ц. Е. *, млн		На 1 кг сухого вещества, пКи		Ц. Е., млн	
	Пшеница	Горох	Пшеница	Горох	Пшеница	Горох	Пшеница	Горох
Без калия	5,0	11,9	1,10	1,20	5,3	17,1	1,0	1,5
K_2CO_3	0,3	0,5	0,04	0,05	0,3	0,5	0,04	0,05
KCl	1,7	—	0,15	—	0,2	0,7	0,04	0,05

* Ц. Е.— цезиевые единицы (радиоактивность цезия в пикокюри на 1 г калия).

нию с карбонатом, а следовательно, более ярко выраженной конкуренцией кальция, интенсивнее переходящего в почвенный раствор.

Эти свойства соединений кальция широко используют для снижения содержания в растениях радионуклида ^{90}Sr при выращивании сельскохозяйственных культур на почвах, загрязненных продуктами ядерного деления. Однако следует отметить, что действие антагонизма проявляется только при определенных небольших концентрациях конкурирующих ионов. На почвах, насыщенных кальцием, дополнительное введение этого элемента с целью уменьшить переход Sr в растение может оказаться неэффективным.

На явлении антагонизма ионов основан прием снижения накопления растениями радионуклида ^{137}Cs . Этот продукт ядерного деления, входящий в состав глобальных радиоактивных загрязнений, является химическим аналогом калия. Естественно, что на почвах, где подвижного калия мало и растения испытывают его дефицит, цезий хорошо усваивается корневыми системами и радиоактивность растений заметно увеличивается. Чтобы этого не происходило, необходимо ликвидировать недостаток подвижного калия в почве, усилить его конкуренцию с цезием (табл. 68).

УДАЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОРНЕОБИТАЕМОГО СЛОЯ ПОЧВЫ

Поступление токсичных тяжелых металлов в сельскохозяйственные культуры можно уменьшить глинованием, внесением больших норм органического вещества, известкованием, фосфоритованием, внесением в почву менее токсичных химических аналогов, а также за счет комплексного использования перечисленных выше приемов. Однако следует отметить, что во всех этих случаях снижается подвижность тяжелых металлов и уменьшается,

но не исключается их поступление в растения. Для получения чистой продукции с фоновым содержанием металлов необходимо и фоновое их содержание в почве, а этого можно добиться, только удалив загрязнения из корнеобитаемого слоя.

При освоении целинных земель, длительное время загрязнявшихся тяжелыми металлами из атмосферы, на площадях, прилегающих к крупным промышленным предприятиям, не имевшим ранее систем эффективной очистки выбросов в атмосферу, необходимо определить глубину проникновения загрязнений, и если она невелика, удалить загрязненный слой почвы с осваиваемых площадей.

При достаточной глубине плодородного слоя удаление загрязненного слоя можно заменить глубокой плантажной вспашкой. Эти мероприятия целесообразны только тогда, когда устранен источник предыдущего загрязнения и исключено повторное поступление тяжелых металлов в почву.

А как быть в тех случаях, когда тяжелые металлы равномерно распределены во всей толще плодородного слоя почвы? Удалить его очень дорого, еще дороже восстановить утраченный плодородный слой. Остается одно — рассмотреть вопрос удаления из почвы тяжелых металлов, а это можно сделать, только переведя соединения металлов в подвижную форму и затем промыв почву. Существует ли такая возможность?

W. H. Fuller с соавторами (1976) провели количественную оценку миграции некоторых потенциально вредных элементов через различные типы почв, промывая их водой, раствором кислоты и солей Al и Fe. Они ставили перед собой иную цель, а именно: изучить подвижность тяжелых металлов в различных почвах США и найти способы их иммобилизации для того, чтобы предотвратить загрязнение грунтовых вод. Действительно, рассматривая вопрос очистки почв от загрязнений, мы стоим перед дилеммой: очистить почву или сохранить в чистоте грунтовые воды. Видимо, необходимо искать такой способ мобилизации тяжелых металлов, который позволил бы переместить их в более глубокие слои почвы и там депонировать на длительный срок, очистив почву и не загрязнив воду.

Американские исследователи установили, что в почву попадает 90% всех отходов и общее их количество увеличивается со скоростью от 5 до 10% в год (доклад Агентства по охране среды обитания. США, 1973). Миграционные способности таких элементов, как As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V, Zn, Sn, исследованы недостаточно, поэтому практически не изученными остаются вопросы дальнейшего состояния грунтовых вод под участками, сильно загрязненными тяжелыми металлами.

69. Некоторые физические характеристики почв

Серия почвы (США)	pH почвенной пасты	Емкость обмена катионов, мг-экв./100 г	Электропроводимость, мОм/см	Плотность, г/см ³	Песок, %	Ил, %	Глина, %	Механический состав
Ваграм	4,2	2	225	1,89	88	8	4	Супесь
Ава	4,5	19	157	1,45	10	60	31	Пылевато-иловый суглинок
Калкаска	4,7	10	237	1,53	91	4	5	Песок
Дэвидсон	6,2	9	169	1,89	19	20	61	Глина
Молакай	6,2	14	1262	1,44	23	25	52	»
Чалмерс	6,6	26	288	1,60	7	58	35	Пылевато-иловатый суглинок
Николсон	6,7	37	176	1,53	3	47	49	Пылеватая глина
Фанно	7,0	33	392	1,48	35	19	46	Глина
Мохейв	7,3	10	615	1,78	32	37	11	Опесчаненный суглинок
Мохейв (Са)	7,8	12	510	1,54	32	28	40	Иловатый суглинок
Энтони	7,8	6	328	2,07	71	14	15	Опесчаненный суглинок

W. H. Fuller (1976) с соавторами провели исследование с целью получения сведений о почве как системе, перерабатывающей отходы. Их интересовал вопрос вертикальной миграции металлов в разных почвах под действием различных растворителей: дистиллированной воды; воды, подкисленной H_2SO_4 до pH 3,0; 0,025 н. раствором $AlCl_3$ и $FeCl_2$, подкисленным HCl до pH 3,0, и естественного водостока свалки. В последнем случае проводилось компостирование городского мусора в специальной емкости, и вода, прошедшая через этот компост, использовалась в опыте по изучению миграции тяжелых металлов.

Исследовали почвы разного механического состава (табл. 69), имеющие pH от 4,2 (супесь Ваграма) до 7,8 (опесчаненный иловатый суглинок Энтони и иловатый суглинок Мохейва). Емкость катионного обмена колебалась от 2 до 37 мг-экв./100 г, а содержание глины — от 4 до 61%.

Для изучения миграции элементов пробы почв были просеяны через сито с ячейками диаметром 2 мм, а затем загружены в колонки из поливинилхлорида диаметром 10 см и длиной 20 см или диаметром 5 см и длиной 10 см. Через поступающие в колонку промывные воды свалки мусора непрерывно пропускали CO_2 , а через деионизированную воду, через растворы H_2SO_4 и со-

70. Валовое содержание некоторых тяжелых металлов и «свободных» окислов железа в изучаемых почвах, мг/кг

Серия почвы (США)	Mn	Co	Zn	Ni	Cu	Cr	Fe-окислы, %
Ваграм	50	Следы	40	80	62	Следы	0,6
Ава	360	50	77	110	80	55	4,0
Калкаска	80	25	45	50	46	15	1,8
Дэвидсон	4100	120	110	120	160	90	17,0
Молокай	7400	310	320	600	260	410	23,0
Чалмерс	330	60	100	130	83	68	3,1
Николсон	950	50	130	135	65	68	5,6
Фанно	280	45	70	100	60	38	3,7
Мохейв	825	50	85	100	265	18	1,7
Мохейв (Са)	770	50	120	120	200	40	2,5
Энтони	275	50	55	80	200	25	1,8

лей алюминия и железа пропускали азот для поддержания минимального уровня концентрации кислорода в течение всего периода вымывания.

В опыте с деионизированной водой и промывными водами свалки использовали малые колонки, и скорость истечения жидкости из них регулировалась так, чтобы за 24 ч вытекало количество жидкости, равное порозности образца почвы. Скорость истечения растворов H_2SO_4 и солей алюминия и железа в колонках большего размера поддерживалась такой, чтобы за сутки из колонок истекало количество жидкости, равное половине порозности пробы почвы. Промывание колонок производилось до тех пор, пока через образец не проходило 15 или более объемов, равных его порозности. Раствор солей алюминия и железа пропускался до тех пор, пока концентрация этих элементов в истекающей жидкости не достигала исходной.

Общее содержание тяжелых металлов в изучаемых почвах приведено в табл. 70, а состав минералов — в табл. 71. Оценка содержания минералов производилась в баллах следующим образом: преобладающее — 5; большое — 4; умеренное — 3; небольшое — 2; следы — 1; содержание минералов, которые количественно выделить не удалось, оценивалось 0 баллов.

Промывание почв дистиллированной водой сопровождалось появлением в промывных водах Са, Na, К, Mg, Cl. Очень слабо вымывались из почвы P и NH_4^+ , Si. Тяжелые металлы в вытяжках из колонок обнаружены только в нескольких типах сильноокислых почв: Ваграм, Ава и Калкаска. Они содержали в заметных количествах Al, Fe, Mn и Zn. Медь вымывалась только из латеритной почвы Молокай. Остальные металлы — Cd, Co, Cr, Ni и Pb — не обнаружены в вытяжках ни из одного образца почв. Через колонки прошло примерно 28 объемов воды, равных по-

71. Состав минералов глинистой фракции изучаемых почв, баллов

Серия почвы (США)	Группа по механическому составу	Монт-мориллонит	Байдеолит	Вермикулит	Хлорит	Слюда	Каолинит	Другие
Ваграм	Супесь	0	0	0	3	1	4	Кварц-3
Ава	Пылевато-иловатый суглинок	2	0	3	0	2	3	Кварц-2
Калкаска	Песок	0	0	0	3	1	2	»
Дэвидсон	Глина	0	0	0	1	0	5	Гиббсит-1
Молокай	»	0	0	0	0	2	4	Гиббсит-3
Чалмерс	Пылевато-иловатый суглинок	4	0	2	2	0	2	Кварц-2
Николсон	Пылеватая глина	0	0	5	0	1	1	»
Фанно	Глина	3	0	0	0	2	1	»
Мохейв	Опесчаненный иловатый суглинок	2	0	0	0	4	3	»
Мохейв (Са)	Иловатый суглинок	3	0	0	0	4	2	»
Энтони	Опесчаненный иловатый суглинок	4	0	1	1	3	2	»

розности образцов. Следовательно, очистить почву от тяжелых металлов интенсивным промыванием водой нельзя.

Промывание почв слабым раствором серной кислоты (рН 3,0) вызывало большую подвижность таких металлов, как Al, Cu, Cd, Fe, Mn, Ni и Zn. Необходимо отметить, что через колонки было пропущено 15 объемов кислоты, равных порозности проб. При этом была выявлена высокая буферность почв к подкисляющему действию кислоты. Следовательно, прохождение через почву кислых растворов электролитов способствует вымыванию катионов тяжелых металлов, но одновременно и значительному возрастанию (примерно вдвое) потерь биогенных элементов, таких, как калий, кальций, магний, фосфор.

Как уже отмечалось, промывание почвы подкисленным соляной кислотой раствором хлоридов алюминия и двухвалентного железа прекращалось, когда концентрация алюминия и железа в промывных водах достигала исходного значения. Поэтому количество объемов, равное порозности образца почвы, для разных почв было разное. Момент появления Al и Fe в промывных водах для очень кислых почв Ваграма, Авы и Калкаски наступал после прохождения через колонку всего лишь нескольких объемов, соответствующих порозности образца (4—7), в то время как у почв

Молокай, Чалмерс, Николсон число таких объемов составляло 20—26. Авторы считают, что удержание Al и Fe в этих почвах связано с величиной рН, а не с механическим составом. Сравнение индивидуальных объемов промывных вод, соответствующих появлению в них алюминия и железа, также указывает на возможную корреляцию с величиной рН.

При вымывании раствором солей алюминия и железа все тяжелые металлы были более подвижны, чем в случае использования серной кислоты. Свинец, хром и кобальт, концентрацию которых в вытяжках деионизированной водой определить не удалось, были количественно определены в случае вымывания раствором солей алюминия и железа. Например, Ni мигрировал из всех образцов почв, обработанных этим раствором, в то время как в случае вымывания разбавленной серной кислотой он был обнаружен в трех образцах, а при обработке водой Ni ни в одном из образцов определить не удалось. Согласно данным статистической обработки результатов вымывания раствором солей алюминия и железа, миграция тяжелых металлов коррелировала в основном с процентом содержания свободных окислов железа, общей концентрацией марганца и общей первоначальной концентрацией металлов в образце почвы. Следует отметить, что вымывание металлов 0,025 н. раствором $AlCl_3$ и $FeCl_2$, подкисленным HCl до рН 3,0, сопровождалось сильным подкислением почв. Использование промывных вод городской свалки дали примерно те же результаты, что и деионизированная вода.

Авторы исследования делают вывод о том, что почвы не являются абсолютным барьером на пути загрязнений, представляющих опасность для грунтовых вод. Действительно, тяжелые металлы могут быть удалены из почвы, если ее перед промыванием обработать химическим соединением, которое при хорошей растворимости обеспечивало бы обменные реакции между поглощенными металлами и катионом этого соединения, а анион его способствовал бы лучшему транспорту вытесненных ионов по почвенному профилю. Таким веществом может быть кальциевая селитра. Она отлично растворяется, причем кальций вступает в обменные реакции, а нитратный ион должен способствовать вымыванию металлов. К тому же этот вид селитры не вызывает подкисления почв, нетоксичен для растений и служит источником азота для них. Однако при внесении в почву большого количества селитры возникает другая опасность — загрязнение грунтовых вод нитратами. Чтобы избежать нитратного загрязнения грунтовых вод и растений, можно $Ca(NO_3)_2$ заменить на $CaCl_2$, но хлористый кальций более фитотоксичен, чем азотнокислый.

72. Вытеснение тяжелых металлов из загрязненной почвы растворами разных солей, мг/кг сухой почвы

Вытесняемый элемент	0,2 н. раствор (1:5)				
	KCl	KNO ₃	CaCl ₂	Ca(NO ₃) ₂	FeCl ₃ ·6H ₂ O
Cu	2,7	1,8	1,5	1,5	60,0
Zn	4,0	3,2	1,0	8,5	40,0
Ni	—	—	10,0	10,0	70,0
Cd	5,5	3,5	16,7	2,7	21,0
Mn	—	—	—	—	81,0
Cr	0,5	1,5	2,0	2,0	122,0

Переходу в растения и вымыванию из почвы тяжелых металлов способствуют и высокие нормы минеральных азотных и калийных удобрений.

Опыты по извлечению тяжелых металлов из загрязненной почвы с помощью растворов разной концентрации (0,1—1 н.) таких солей, как KCl, KNO₃, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, FeCl₃·6H₂O, показали, что даже из песчаной почвы, удобряемой в течение 5 лет высокими нормами компостов из осадка сточных вод и торфа (1:1 по массе), только CaCl₂ и Ca(NO₃)₂ способствовали слабому вытеснению металлов. Хлористый калий и нитрат калия были малоэффективны. Зато исключительно эффективно вытеснял из почвы ионы тяжелых металлов раствор хлорного железа (табл. 72). Следовательно, для удаления за пределы корнеобитаемого слоя почвы прежде всего таких металлов, как кадмий, хром, марганец, никель и медь, можно использовать внесение на загрязненных полях или участках хорошо растворимых солей железа.

Внесение солей железа в почвы с преобладанием минералов смектитовой группы в илистой фракции может улучшить физические свойства слабоагрегированных почв. При этом агрегирование происходит за счет склеивающего действия железогуматных комплексов, служащих мостиком между гумусовым веществом и кристаллической решеткой глинистых минералов (Водяницкий Ю. Н., 1985). Эффективное вытеснение тяжелых металлов в почвенный раствор при внесении солей железа происходит в кислой среде, так как в этих условиях гидроксиды железа проникают в межпакетные пространства смектита. При pH 5 емкость обменных катионов ожелезненного монтмориллонита уменьшается почти до нуля, при этом резко снижается буферность минерала.

На тяжелых почвах, обработанных солями железа, заметно возрастает коэффициент фильтрации. Таким образом, вытеснение в почвенный раствор тяжелых металлов из почвы обработкой ее солями железа дает возможность одновременно улучшить физические свойства заплывающих почв тяжелого механического состава.

В странах Западной Европы для улучшения структуры тяжелых почв используют материалы под названием флоталь и глоталь, которые имеют следующий химический состав: $\text{H}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с рН 2 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{CaSO}_4$ с рН 2,2. Данные материалы могут служить и хорошими вытеснителями металлов, поглощенных почвами. Расход материалов при оструктурировании почв составляет от 1 до 20 т/га.

Таким образом, введение в почву малотоксичных тяжелых металлов (в данном случае Fe) в заметных концентрациях может вести к увеличению подвижности и заметному вертикальному передвижению по почвенному профилю других тяжелых металлов, присутствующих в почвах в небольших количествах. Следует отметить, что удаление за пределы корнеобитаемого слоя вытесненных в почвенный раствор металлов требует значительного времени, поэтому для ускорения процесса можно проводить дождевание обработанных участков в теплый период. Обработку почв солями железа следует проводить с осени на полях, идущих под чистый пар.

Достигнув определенного снижения содержания наиболее опасных загрязнителей в пахотном слое, а оно не должно превышать предельно допустимых значений, приступают к комплексному окультуриванию почвы, заключающемуся в известковании по гидролитической кислотности, внесении минеральных и органических удобрений, компенсирующих потери биогенных элементов при удалении тяжелых металлов.

Промывка почвы в сосудах 0,05 н. или 0,1 н. HCl, а затем водой приводила к уменьшению содержания кадмия, меди, цинка и свинца. Аналогичный эффект наблюдался и в полевых условиях на опытном участке, обработанном технической соляной кислотой и водой с последующим внесением фосфорно-магниевого удобрения и силиката кальция. После такой обработки почвы содержание кадмия в рисе снизилось с 0,33 до 0,06 мг/кг (Takijima Yasuo, Katsumi Futoshi; Kozumi Satogsi, 1973).

В отношении кадмия существует мнение (Первунина Р. И., Зырин Н. Г., 1980), что в условиях промывного типа водного режима почв период его естественного (за счет вымывания) полувыведения из корнеобитаемого слоя занимает один год, но это, видимо, справедливо для легких почв с кислой реакцией. Если вымывание уносит 40—58% содержащегося в пахотном слое кадмия, растения за это же время поглощают от 0,03 до 0,24% этого элемента.

N. El-Bassam (1982), проводя исследования подвижности кадмия в почвах с хорошей аэрацией, установил; что большая часть этого элемента в легкой почве с содержанием его около 1 мг/кг переходит в растворимую форму. Обнаруженные в элюатах

количества тяжелых металлов при соотношении с их количеством, содержащимся в почвах и воде, используемой для дождевания, показали наличие тесной корреляции между исходными концентрациями и концентрацией в перколяционной просачивающейся воде. Из опытов с перколяцией было приблизительно вычислено количество тяжелых металлов, выносимых из незагрязненных почв в течение года: кадмия — 32,9 г/га; меди — 22,2 г/га; хрома — 1,7 г/га; цинка — 614,4 г/га.

Опыты по изучению мобильности тяжелых металлов в почвах продемонстрировали, что встречающаяся необратимая сорбция определенных элементов при совпадении некоторых факторов может стать обратимой. В совокупности результаты опытов различных авторов говорят, что стационарного состояния тяжелых металлов в почве не бывает.

Выведение тяжелых металлов вымыванием и вынос их при поглощении растениями, с одной стороны, и накопление металлов за счет удобрения почв бытовыми и промышленными отходами, поступления из загрязненной атмосферы, с другой стороны, требуют разработки прогностических моделей. Создание корректных работающих моделей представляет большие трудности, так как требует учета многих недостаточно изученных факторов, оказывающих влияние на фитотоксичность металлов, и их опасность как источников загрязнения грунтовых вод и растениеводческой продукции. N. El-Bassam при создании прогностических моделей загрязнения почв тяжелыми металлами учитывает коэффициент вымывания, транспирацию, плотность и влажность почвы, видовой избирательный коэффициент, а также коэффициент почвенной адсорбции. Однако перечисленными коэффициентами не ограничиваются факторы, влияющие на поведение тяжелых металлов в системе почва — растение.

ВЫРАЩИВАНИЕ РАСТЕНИЙ НА ПОЧВАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПОВЫШЕННЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Нулевым отсчетом в концентрации тяжелых металлов в почвах, как уже говорилось, является их естественное кларковое содержание. Превышение кларковых значений говорит о повышенном содержании металла в почве, которое может быть вызвано также и естественными процессами при возникновении почв на материнских породах, обогащенных теми или иными тяжелыми металлами. Как правило, подвижность этих металлов ограничена и переход их в растения слабый, и тем не менее имеются

биогеохимические провинции, где формируется особый тип растительности, наиболее приспособленный к необычным условиям обитания. Так, в ландшафтах с сернокислой водной миграцией, например на участках сульфидных рудных месторождений, наблюдаются значительная подвижность алюминия за счет образования его сульфатов и формирование особой «квасцовой флоры». В провинциях, богатых хромом на ультраосновных породах, где содержание этого элемента в почвах достигает 1—3%, появляется «серпентиновая флора». В районах цинковых месторождений произрастает «галлийная флора» и т. д. Такие аномалии встречаются достаточно редко и имеют ограниченную площадь. Чаще наблюдается незначительное превышение содержания элемента в почвах по сравнению с его кларковым содержанием, вызванное естественными процессами почвообразования, не представляющее серьезной опасности ни для растений, ни для животных и человека. Например, содержание урана в почвах может превышать кларк в несколько раз, однако это не приводит к его накоплению в растениях и не сказывается на их развитии и росте (содержание до 10 мг/кг).

Большое значение имеет подвижность элементов. При антропогенном загрязнении она, как правило, больше, так как тяжелые металлы в этом случае поступают в окружающую среду после их извлечения из минералов в результате переработки исходного сырья. Поэтому повышение концентрации металлов в почвах под действием антропогенных факторов нередко приводит к заметному повышению их концентрации в растениях.

На почвах, существенно загрязненных тяжелыми металлами, а это загрязнение может быть вызвано одним или несколькими элементами, растения разных семейств и видов ведут себя по-разному. Одни из них устойчивы к загрязнению, другие — чувствительны; одни интенсивно поглощают тяжелые металлы, другие — наоборот.

L. J. Miles, G. R. Parker (1980) изучали действие повышенного содержания кадмия в почве на различные естественно произрастающие виды растений: *Andropogon scoparius*, *Monarda fistulosa* и *Rudbeckia hirta*. Было установлено, что к загрязнению почвы этим металлом наиболее толерантен *Andropogon scoparius*; повышенную чувствительность проявила *Rudbeckia hirta*. Следовательно, в условиях антропогенного загрязнения металлами естественных фитоценозов неизбежно происходит их видовое обновление. Менее устойчивые к загрязнению виды растений уступают жизненное пространство наиболее устойчивым.

Чувствительность растений проявляется прежде всего в угнетении роста, которое, как правило, сопровождается накоплением

73. Концентрация кадмия в листьях, зерне и соломе двух гибридов кукурузы, выросших на участке, удобренном сточными водами, мг/кг сухого вещества (средние данные за 3 года)

Гибрид	При поливе сточными водами, мм			
	0	6,4	12,7	25,4
Мо 17 × Н 98:				
листья	0,920	8,86	15,7	33,1
зерно	0,076	0,722	1,05	1,67
стебли	1,14	10,09	19,86	34,56
Оп 545 × В 73:				
листья	0,145	1,35	3,43	8,79
зерно	0,062	0,062	0,062	0,111
стебли	0,231	1,78	3,52	11,06

тяжелых металлов в тканях растений. Различную толерантность к металлам проявляют не только растения разных семейств и видов, но и разные сорта одного вида.

Так, S. U. Wallace и S. C. Anderson (1984) наблюдали разную реакцию двух сортов пшеницы на разную концентрацию алюминия. Ими установлено, что при 2-часовой экспозиции растения пшеницы сорта Eagle в растворе, содержащем 0,19 ммоль Al, сильнее ингибировали удлинение корней, чем сорт Atlas 66 при 48-часовой экспозиции.

L. D. Tyler и M. V. Mobride (1982) изучали действие кадмия на кукурузу и фасоль в водной культуре. Ими установлено, что кукуруза поглощает больше кадмия, чем фасоль, и страдает от этого меньше. Максимальное содержание кадмия в растениях фасоли достигало ($20 \pm 3,4$) мг/кг, а в стеблях кукурузы — ($86 \pm 3,2$) мг/кг.

T. D. Hinesly, D. E. Alexander, K. E. Redborg, E. L. Liegler (1982) изучали способность гибридов кукурузы поглощать кадмий при выращивании растений на загрязненных почвах. Было установлено, что они существенно различаются по этой способности. Исследователи выделили гибриды, очень слабо поглощающие кадмий. В этих растениях содержание металла в зерне на почвах, существенно загрязненных кадмием, было таким же, как в зерне сильнопоглощающего гибрида на контрольной почве (табл. 73). Концентрация кадмия в зерне сильнопоглощающих гибридов была в 13—18 раз выше, чем в слабопоглощающих, в том случае, когда они росли в условиях одинакового загрязнения почв. В данном исследовании было также установлено, что способность слабо аккумулировать Zn и Cd может передаваться по наследству.

Способность гибридов или отдельных сортов растений избирательно относиться к поглощению различных металлов открывает

74. Содержание тяжелых металлов в песчаной почве в опыте с яровой пшеницей
(в вытяжке 1 н. НС1), мг/кг

Вариант	Ежегодная норма внесения компоста, т/га	Zn	Cu	Cd	Cr	Pb	Mn
1-й	Контроль	8,3	2,5	0,45	3,0	19	16,0
2-й	20	31,7	34	1,70	11,5	40	27,5
3-й	40	28,2	45	1,60	15,5	40	24,0
4-й	80	59,5	64	2,80	27,0	63	36,5

75. Содержание тяжелых металлов в зерне пшеницы,
выращенной на загрязненной почве, мг/кг сухого вещества

Сорт	Вариант	Zn	Cu	Mn	Cd	Pb	Ni
Московская 35	1-й	32,4	5,5	7,0	0,29	1,5	1,4
	2-й	55,6	8,5	8,0	0,43	2,6	1,7
	3-й	54,9	8,3	8,6	0,55	2,8	2,1
	4-й	73,8	8,3	11,8	0,88	4,8	2,8
Мирововская серо- тая	1-й	31,0	6,7	6,3	0,25	2,3	1,1
	2-й	46,3	6,8	7,3	0,40	2,3	1,8
	3-й	58,8	9,5	9,1	0,58	2,5	2,1
	4-й	65,0	8,5	10,1	0,86	2,8	2,6
Московская 21	1-й	21,9	5,8	4,6	0,25	2,3	0,8
	2-й	43,1	5,1	7,3	0,40	2,4	1,4
	3-й	54,4	8,0	9,1	0,58	2,5	2,1
	4-й	65,0	7,9	10,3	0,86	2,8	2,8
Ленинградка	1-й	32,9	4,5	6,8	0,39	2,4	1,9
	2-й	52,5	8,5	7,8	0,49	2,4	1,9
	3-й	63,8	8,1	8,8	0,69	4,1	2,1
	4-й	55,0	8,0	8,3	0,70	3,8	2,2

возможность целенаправленной работы по выбору культур и сортов для выращивания на участках с повышенным содержанием тех или иных тяжелых металлов.

Нами была изучена способность различных сортов яровой пшеницы поглощать тяжелые металлы. Пшеницу выращивали на песчаной почве, удобрявшейся в течение 5 лет компостами из торфа и осадка сточных вод, содержавшего соли тяжелых металлов (табл. 74).

Было установлено, что сорта яровой пшеницы в опыте существенно не различались по способности накапливать тяжелые металлы. При выращивании на загрязненной почве у всех сортов содержание металлов в зерне увеличивалось с увеличением их концентрации в почве (табл. 75). Однако увеличение содержания металлов в растении отставало от увеличения содержания их в почве. Так, при увеличении концентрации цинка в почве в 7 раз его содержание в зерне пшеницы возросло в 2,3 раза, в то

76. Содержание металлов в растениях, удобренных осадком сточных вод, мг/кг сухого вещества

Норма внесения осадка сточных вод, т/га	Cu	Zn	Cd	Pb
<i>Салат</i>				
Без удобрения	5,6	35	1,4	1,6
55	7,8	135	1,7	1,6
110	8,7	181	2,4	1,6
220	12,8	320	4,3	1,4
<i>Морковь</i>				
Без удобрения	3,6	11	0,24	0,9
55	5,5	35	0,51	0,2
110	6,7	43	0,54	0,2
220	7,5	53	0,89	0,3
<i>Горох (бобы)</i>				
Без удобрения	5,3	33	0,01	0,2
55	8,4	52	0,01	0,2
110	8,9	61	0,02	0,2
220	9,5	67	0,03	0,2

77. Содержание Pb и Cd в растениях, мг/кг абсолютно сухой массы

Культура	Pb				Cd			
	Корень	Стебель	Лист	Орган, запасавший питательные вещества	Корень	Стебель	Лист	Орган, запасавший питательные вещества
Томат	5,9*	3,7	8,7	1,6	0,92	0,83	0,93	0,16
	167,8	33,5	33,3	1,6	16,95	1,96	11,07	0,40
Картофель	5,0	3,1	8,8	0,80	1,04	0,45	0,61	0,08
	352,0	29,0	11,0	3,30	55,00	7,20	8,60	0,50
Капуста	2,1	—	3,8	1,86	—	—	—	—
	281,5	—	4,9	2,00	—	—	—	—
Морковь	5,7	—	2,9	0,8	1,44	—	0,43	0,15
	588,7	—	2,3	11,1	111,35	—	13,37	1,40
Редис	5,8	—	2,9	1,52	0,09	—	0,48	0,35
	287,0	—	10,7	26,3	25,75	—	3,14	1,40

* Числитель — контроль; знаменатель — загрязненная почва.

время как для меди эти отношения были соответственно 25,6 и 1,5.

М. А. Zwarich, J. G. Mills (1982) провели наблюдения за аккумуляцией тяжелых металлов овощными культурами. Их выращивали на почвах, удобренных осадками сточных вод, содержащими (мг/кг сухого вещества): меди — 790; цинка — 2920; кадмия — 22; свинца — 408. Под овощи было внесено 55, 110 и

200 т/га воздушно-сухого вещества осадка. Почва имела слабокислую реакцию (рН 6,7) и содержала 3,5% углерода.

Из табл. 76 видно, что из растений наибольшей способностью накапливать металлы обладал салат. Содержание в нем меди, цинка, кадмия и свинца было существенно больше, чем в моркови и горохе (овощном).

В опытах Г. А. Гармаш (1982) на выщелоченном среднесуглинистом черноземе с естественным содержанием свинца 20,8 мг/кг и кадмия 1,4 мг/кг изучалось поступление этих металлов в томаты, картофель, капусту, морковь и редис (табл. 77). Для этого в почву дополнительно вносили 1000 мг/кг свинца и 10 мг/кг кадмия. Контролем служила исходная почва.

Опыт показал, что томаты и картофель на загрязненных почвах дают более чистую продукцию, чем корнеплоды — морковь и редис. Поэтому при выращивании продовольственных культур на почвах, содержащих заметные количества тяжелых металлов, следует избегать размещения на них растений, у которых в пищу используются листья (салат, шпинат, лук, щавель и т. д.), стебли и корнеплоды.

Вопрос о выращивании растений на загрязненных или постепенно загрязняющихся тяжелыми металлами почвах может возникнуть при озеленении территории крупных промышленных предприятий, являющихся источниками загрязнения атмосферы и почвы металлами, при рекультивации территорий после добычи полезных ископаемых, при ведении земледелия на почвах, содержащих повышенные концентрации металлов естественного происхождения, а также почвах, загрязненных металлами в результате бесконтрольного использования отходов промышленности или коммунального хозяйства в качестве удобрений. При этом возникают две задачи: первая — при рекультивации и озеленении необходимо подобрать наиболее толерантные к конкретному загрязнению виды декоративных растений, способные достаточно хорошо произрастать в экстремальных условиях атмосферного и почвенного загрязнения и выполнять при этом фитогигиеническую роль; вторая — при выращивании сельскохозяйственных культур важно не только подобрать устойчивые к загрязнению виды растений, необходимо, чтобы в товарной части растения не концентрировались токсичные количества тяжелых металлов.

Практика показывает, что антропогенное загрязнение почв сельскохозяйственного использования тяжелыми металлами происходит не сразу на всей территории землепользования в хозяйстве. На ранних стадиях загрязнения можно выделить отдельные поля, содержание металлов в почвах которых будет повышенным или достигающим значений ПДК. В этих случаях

задача упрощается, так как не требуется коренной перестройки ведения хозяйства. Поля с выявленным загрязнением требуют тщательного агрохимического обследования. Необходимо сделать полные агрохимический и почвенный анализы. Из агрохимических характеристик наиболее важными в этом случае являются содержание гумуса, рН, емкость катионного поглощения, содержание подвижных фосфатов. Почвенный анализ должен сводиться к определению механического состава почвы и глубины проникновения загрязнений, важно выяснить минералогический состав почвы. Далее необходимо установить причину загрязнения почвы, чтобы исключить неконтролируемое поступление в нее тяжелых металлов. Для этого проводят анализ всех используемых в хозяйстве удобрений и прежде всего отходов промышленности и коммунального хозяйства (компосты из бытового мусора, осадки сточных вод городской канализации, шлаки, золу, цементную пыль и т. д.). Выявив источник загрязнения, принимают меры, предотвращающие дальнейшее поступление значительных количеств тяжелых металлов в почву загрязненных полей.

Для выращивания сельскохозяйственных культур на загрязненных почвах осуществляют ряд профилактических мероприятий. Если почва на данном поле слабокультурена, следует провести на нем комплексное агрохимическое окультуривание, заключающееся в повышении содержания гумуса, нейтрализации почвенной кислотности, обогащении почвы фосфатами. В качестве мероприятия, снижающего подвижность металлов, можно рекомендовать глинование легких почв. Окультуривание удобнее проводить на паровом поле; поэтому, выявив участки, содержащие тяжелые металлы в повышенных количествах, их не занимают сельскохозяйственными культурами в течение года, проводя в это время, если необходимо, известкование, фосфоритование и внесение чистого от металлов органического вещества. В дальнейшем на этих полях размещают культуры, у которых в пищу идут части растений, слабо накапливающие тяжелые металлы (томаты, бахчевые культуры, картофель). Если по каким-либо причинам нецелесообразно комплексное окультуривание отдельных загрязненных полей, на них следует размещать технические культуры: лен, коноплю, клещевину, картофель для переработки на крахмал или спирт, сахарную свеклу (для получения сахара), а также эфиромасличные растения для получения растительных масел или сырья для парфюмерной промышленности, в отдельных случаях эти участки можно отводить под семенники овощных или кормовых культур.

Нельзя использовать загрязненные почвы для выращивания кормовых культур, так как на корм скоту идут чаще всего те

части растений и в ту фазу развития, когда в них происходит заметное накопление металлов.

Разумеется, на загрязненных почвах нельзя размещать овощи, перерабатываемые на продукты детского и диетического питания: шпинат, морковь и т. д. Необходимо обращать внимание на способность культур поглощать те или иные тяжелые металлы из почв, отдавая предпочтение тем видам, которые меньше накапливают металлы и лучше переносят загрязнение почвы.

Исключив возможность дальнейшего загрязнения почвы и занимая поля техническими культурами, а также растениями, дающими чистую от загрязнения товарную продукцию, можно постепенно снизить содержание тяжелых металлов за счет естественных процессов самоочищения в результате выноса элементов растениями и вымывания их за пределы корнеобитаемого слоя почвы.

Заключение

Охрана внешней среды от техногенных загрязнений в настоящее время по значению стоит в одном ряду с такими проблемами, как предотвращение мировой термоядерной войны и ликвидация голода на планете. Особое место в ней занимает охрана почв. С одной стороны, это связано с тем, что почва является основным средством сельскохозяйственного производства и от ее «чистоты» во многом зависят плодородие и гигиеническое качество растениеводческой продукции. С другой стороны, в отличие от воды и воздуха, тяжелые металлы сохраняются в почве длительное время даже после того, как устранена причина загрязнения. Поэтому для почв очень важна профилактика загрязнений.

Забота общества о сохранении чистых от техногенных загрязнений почв нашла отражение в принятом в нашей стране в 1986 г. новом государственном стандарте «Охрана окружающей среды» (ГОСТ 17.4.3.05–86).

Для почв сельскохозяйственного использования основными источниками стойкого загрязнения тяжелыми металлами являются отходы промышленности и осадки сточных вод крупных промышленных городов, а также компосты из бытового мусора, применяемые в качестве удобрений. В отличие от достаточно хорошо изученных по их действию на почвенное плодородие минеральных удобрений отходы, как правило, не подвергались таким исследованиям. Считалось, что это местные удобрения с непостоянным химическим составом, не нуждающиеся в систематическом изучении в стационарных длительных опытах.

В настоящее время приходится иметь дело с отходами, отдельные виды которых исчисляются миллионами тонн. Это золоотвалы тепловых электростанций, шламы глиноземных комбинатов, отходы химических заводов и т. д. Эти отходы как удобрительные средства приобретают большое народнохозяйственное значение. Химический состав многих из них характеризуется относительным постоянством. Предполагаются переработка многотоннажных отходов, перевозка их на большие расстояния и широкое использование в сельском хозяйстве. В Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года, утвержденных на XXVII съезде КПСС, предусматривается поставить сельскому хозяйству в 1990 году местных известковых материалов для химической мелиорации кислых почв не менее 100 млн. т. Эта задача решается в основном за счет широкого применения известьесодержащих отходов промышленности.

Многочисленные опыты по известкованию почв шлаками, золой, отходным мелом, шламами демонстрируют положительное влияние этих материалов на урожайность сельскохозяйственных культур, микрофлору почв и многие агрохимические показатели. Недостатками этих экспериментов являются небольшая продолжительность наблюдений (чаще одна ротация севооборота) и отсутствие анализа гигиенического качества продукции.

Известно, что многие известьесодержащие отходы имеют в своем составе потенциально опасные элементы. Так, конверсионный мел, получаемый при азотнокислотном разложении апатитового концентрата в процессе производства ортофосфорной кислоты, содержит заметные количества фтора и стронция. Феррохромовые шлаки имеют в своем составе существенные количества хрома, зола каменных углей азейского месторождения богата мышьяком, белитовый шлак содержит остаточные количества алюминия и т. д. Эти отходы при использовании создают потенциальную опасность накопления в почвах тяжелых металлов, алюминия и мышьяка. Опасность заключается в том, что в случае более интенсивного вымывания из почвы кальция, чем внесенных с ним тяжелых металлов, последние в условиях постоянного подкисления могут повести себя непредсказуемо.

Необходимость проведения длительных стационарных и всесторонних исследований отдаленных последствий систематического использования отходов промышленности и коммунального хозяйства в качестве химических мелиорантов и органических удобрений диктуется планируемыми масштабами их применения в сельском хозяйстве. В длительных опытах с известьесодержащими отходами промышленности важно выяснить, как поведут себя хром,

стронций, алюминий, фтор, мышьяк и другие потенциально опасные для растений, человека и животных элементы, когда в результате естественных процессов подкисления почвы потребуется повторное известкование. Стационарные опыты с этими материалами должны быть направлены на изучение не только количественных, но и качественных изменений почв и выращиваемых на них растений. К сожалению, широкое использование многих отходов опережает агроэкологические исследования вероятных последствий их применения. Поэтому, несмотря на отсутствие таких наблюдений, уже сейчас необходимо вводить определенные ограничения на использование в земледелии отдельных видов отходов промышленности и коммунального хозяйства.

Не исключено, что в результате комплексных исследований будет доказана необоснованность принятых мер. Тем не менее в Новгородской области при внесении отходного мела в качестве химического мелиоранта кислых почв запрещено его распыление на лугах и пастбищах. Рекомендации предусматривают использование мела только на тех полях, где он заделывается в почву после внесения. Анализ растений в опытах Новгородской проектно-изыскательской станции химизации сельского хозяйства по внесению мела на отаву клевера и злаковые травы показал, что содержание фтора сразу после внесения химмелиоранта в растениях возрастало по сравнению с фоновым в 100—150 раз. Такое загрязнение растений может вызвать флюороз у сельскохозяйственных животных, поедающих траву, припудренную отходным мелом. Механическое загрязнение растений со временем снижается за счет сдувания ветром, смывания дождями и росами, достигая безопасного уровня через 2—3 недели.

Стронций, содержащийся в меловых отходах, обладает высокой подвижностью в почве и поступает в растения через корни более интенсивно, чем кальций. Соотношение концентраций кальция и стронция в растениях заметно изменяется. В злаковых травах при внесении в почву 10 т/га мела содержание стронция возрастало по сравнению с контролем в 4 раза, при этом содержание кальция увеличивалось примерно в 1,5 раза. Подобное явление наблюдается и при внесении фосфогипса, о чем уже говорилось.

Систематическое использование меловых отходов на ограниченных территориях, примыкающих к местам их получения, может привести к повышению содержания стронция не только в почвах и растениях, но и в грунтовых водах. Поэтому для уменьшения опасности существенного загрязнения почв до окончательного выяснения биологического значения повышения концентрации стронция в почвах, водах и растениях необходимо чередовать применение отходов с природными карбонатами кальция.

Другим примером ограничения использования потенциально опасных отходов является запрещение внесения в почву в качестве органического удобрения осадка сточных вод Ленинграда из-за повышенного содержания в них кадмия. Такое запрещение стало возможным благодаря продолжительному изучению содержания тяжелых металлов в осадке и проведения многолетнего стационарного опыта по изучению перехода их из осадка в растения.

Однако бывают случаи, когда токсичные элементы сознательно вводят в почву в составе удобрений для повышения гигиенического качества растениеводческой продукции. Так произошло с селеном в Финляндии. Анализ сельскохозяйственной продукции, производимой в этой стране, показал, что содержание селена в ней примерно на математический порядок меньше, чем в аналогичной продукции, производимой в других странах, например в Англии. Низким содержанием селена в продуктах питания финны склонны объяснять повышенное распространение многих заболеваний кровеносной системы, сердца, злокачественных образований и т. д.

Начиная с 1984 г. в Финляндии селен вводят в состав минеральных удобрений в таких количествах, чтобы поступление его в растения удовлетворяло потребность в этом элементе человека и сельскохозяйственных животных. В удобрения, применяемые под зерновые культуры, его добавляют 16 мг/кг, а в удобрения для лугов, пастбищ и кормовых культур — 6 мг/кг. Отсюда при средней норме внесения минеральных удобрений 500 кг/га зерновые получают селена примерно 8 г/га, а травы — 3 г/га. Анализ продуктов питания, произведенный осенью 1985 г. и весной 1986 г., показал, что содержание селена в зерне, мясе и молоке значительно увеличилось и достигло оптимального уровня. Этот пример еще раз говорит о том, что токсичность элемента определяется его концентрацией. Даже самые токсичные элементы могут оказаться полезными в определенных геохимических условиях. Поэтому проблему тяжелых металлов и токсичных неметаллов (селен и мышьяк) необходимо решать с учетом геохимического фона конкретного региона.

Следует особо подчеркнуть большую опасность загрязнения почв тяжелыми металлами для животноводства, так как многочисленные исследования показывают, что тяжелые металлы из загрязненных почв в первую очередь поступают в стебли и листья растений, т. е. в те их части, которые преимущественно используются на корм скоту.

Установлено, что основной ущерб современному животноводству в индустриально развитых странах при хорошо поставленной ветеринарной службе приносят не инфекционные заболева-

ния, а пищевые отравления скота. В связи с этим изучение проблемы тяжелых металлов в земледелии должно осуществляться в комплексных исследованиях с привлечением агрохимиков-почвоведов, физиологов растений, ветеринарных врачей и гигиенистов.

Прежде чем применять в сельском хозяйстве в качестве удобрений и химических мелиорантов отходы промышленности и коммунального хозяйства крупных промышленных городов, следует убедиться, что увеличение продуктивности сельскохозяйственных культур при внесении отходов в почву не сопровождается накоплением в растениях токсичных элементов в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации, представляющие ближайшую или отдаленную опасность для здоровья человека и сельскохозяйственных животных. Немаловажное значение имеют и вероятные последствия действия загрязнений и на плодородие почв.

Список использованной литературы

- Алексеев Ю. В. Качество растениеводческой продукции.— Л.: Колос, 1978.— 256 с.
- Базегский Э. П. Влияние стронция на урожай некоторых сельскохозяйственных культур // Науч. работы аспирантов по сел.-хоз-ву.— Воронеж, 1965.— Вып. I.— С. 159—167.
- Бериня Д. Ж., Берзиня А. Я., Лапиня И. М., Мелецис В. П. Загрязнение растений химическими загрязнителями, содержащимися в выхлопных газах транспортных двигателей, и его влияние на растениеядных беспозвоночных // Проблемы фитогигиены и охрана окружающей среды.— Л., 1981.— С. 142—144.
- Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В. Геохимия окружающей среды.— М.: Недра, 1976.— 267 с.
- Водяницкий Ю. Н. Использование соединений железа для оструктурирования почв // Почвоведение.— 1985.— № 12.— С. 49—54.
- Гармаш Г. А. Содержание свинца и кадмия в различных частях картофеля и овощей, выращенных на загрязненной этими металлами почве // Химические элементы в системе почва — растение.— Новосибирск, 1982.— С. 105—110.
- Гармаш Н. Ю. Воздействие повышенного содержания тяжелых металлов в субстрате на пшеницу и картофель // Изв. СО АН СССР.— Сер. биол.— 1983.— Вып. 2.— С. 84—87.
- Гармаш Г. А. Накопление тяжелых металлов в почвах и растениях вокруг металлургических предприятий: Автореферат дис. ... канд. биол. наук.— Новосибирск, 1985.— 16 с.
- Глазовская М. А. Теория геохимии ландшафтов в приложении к изучению техногенных потоков рассеяния и анализу способности природных систем к самоочищению // Техногенные потоки веществ в ландшафтах и состояние экосистем.— М., 1981.— С. 7—41.
- Зырин Н. Г., Каплунова Е. В., Сердюкова А. В. Нормирование содержания тяжелых металлов в системе почва — растение // Химия в сельском хозяйстве.— 1985.— № 6.— С. 45—48.
- Ильин В. Б., Степанова М. Д., Гармаш Г. А. Некоторые аспекты загрязнения среды: тяжелые металлы в системе почва — растение // Изв. СО АН СССР. Сер. биол.— 1980.— Вып. 3.— С. 89—94.
- Ильин В. Б. Элементный химический состав растений.— Новосибирск: Наука, 1985.— 129 с.
- Ковальский В. В. Пороговые концентрации химических элементов в почвах и возможные реакции организмов // Микроэлементы в биосфере и их применение в сельском хозяйстве и медицине Сибири и Дальнего Востока.— Улан-Удэ, 1973.— С. 30—39.
- Козловский Е. В., Небольсин А. Н., Алексеев Ю. В., Чуриков П. А. Использование фосфогипса (гипса) как дополнительного источника

- кальция при известковании кислых почв // Известкование почв.— Л., 1983.— С. 114—120.
- Научные и организационные принципы прогнозирования воздействия КАТЭК на окружающую природную среду / Ю. А. Израэль, Н. К. Гасилина, Л. И. Болтнева, И. К. Дибобес, И. М. Назаров // Всесторонний анализ окружающей природной среды.— Л., 1981.— С. 13—20.
- Негруцкий С. Ф., Попов В. А., Приседский Ю. Г., Еремка Е. В. Закономерности проникновения химических загрязнителей в организм высшего растения // Проблемы фитогигиены и охрана окружающей среды.— Л., 1981.— С. 104—108.
- Первунина Р. И., Зырин Н. Г. Миграция соединений кадмия в модельном агробиоценозе // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах: Тр. 2-го Всесоюз. совещ.— Л., 1980.— С. 182—191.
- Петрунина Н. С. Микроэлементы и болезни сельскохозяйственных растений // Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине.— М., 1974.— С. 438.
- Поступление тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb) в растения в зависимости от их содержания в почвах / А. В. Гринь, С. К. Ли, Н. Г. Зырин, А. И. Обухов, Г. В. Платонов // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. / Тр. 2-го Всесоюз. совещ.— Л., 1980.— С. 198—202.
- Рыс О. О. О возможностях оценки антропогенной нагрузки на почву с помощью микробиологических тестов // Проблемы, современной экологии: Тез. 2-й Республ. конф.— Тарту, 1982.— 90 с.
- Скарлыгина-Уфимцева М. Д. Биогеохимические эндемии растений Читурской марганцевой провинции // Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине.— Иваново-Франковск, 1978.— С. 62.
- Скарлыгина-Уфимцева М. Д. Биогеохимические индикаторы уровня контаминации природных ландшафтов (на примере Кольского полуострова) // Ландшафтная индикация и ее использования в народном хозяйстве.— М., 1979.— С. 119—120.
- Скарлыгина-Уфимцева М. Д. Биогеохимические аспекты охраны биосферы // Проблемы охраны окружающей среды.— Л., 1980.— С. 127—133.
- Ткалич С. М. Практическое руководство по биогеохимическому методу поисков рудных месторождений.— М.: Госгеолтехиздат, 1959.— 51 с.
- Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ.— Л.: Химия, 1983.— 144 с.
- Цемко В. П., Паламарчук И. К., Залуцкая Г. М. Процессы рассеяния микроэлементов в почвах // Микроэлементы в окружающей среде.— Киев, 1980.
- Чеботарева Н. А. Результаты разработки методов анализа почв, растений и удобрений // Сб. науч. тр. / ЦИНАО.— М.: 1983.— С. 29—35.
- Bingham F. T., Strong J. E., Sposito G. Influence of Chloride Salinity on Cadmium Uptake by Swiss Chard // Soil Science.— 1983.— Vol. 135, N 3.— P. 164—165.
- Bowen H. J. M. Trace Elements in Biochemistry.— N. Y.— L.: Acad. Pr., 1966.— 241 p.
- Brookes P. C., McGrath S. P. Effects of Metal Toxicity on the Size of the Soil Microbial Biomass // Journal of Soil Science.— 1984.— Vol. 35, N 2.— P. 341—346.
- Brüggemann J., Ocker H. D., Bergthaffer W. Einilub des Schälvorgans auf den Schwermetallgehalt von Kartoffelerzeugnissen // Landwirt. Forsch. Sonderh.— 39.— 1983.
- Camerlynck R., Kiekens L. Speciation of Heavy Metals in Soils Based on Charge Separation // Plant and Soil.— 1982.— Vol. 68, N 3.— P. 331—339.

- Caro J. H. Characterization of Superphosphate in Superphosphate: its History Chemistry and Manufacture // U. S. Dept. Agr. and TVA.— Washington, D. S., 1964.
- Doelman P., Haanstra L. Short-term and Long-term Effects of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn on Soil Microbial Respiration in Relation to Abiotic Soil Factor // Plant and Soil.— Vol. 79, N 3.— P. 317—327.
- El-Bassam N. Kontamination von Pflanzen, Böden und Grundwasser durch Schwermetalle aus Industrie und Siedlungsabfällen // GWF — Wasser / Abwasser.— 1982.— Bd. 123.— S. 539—549.
- Fuller W. H. et al. Contribution of the Soil to the Migration of Certain and Trace Elements // Soil Science.— 1976.— Vol. 122.— P. 223—236.
- Gollmick F., Neubert P., Vielemeyer H. P. Möglichkeiten und Grenzen der Pflanzenanalyse bei der Ermittlung des Mineralstoffbedarfs landwirtschaftlicher Kulturpflanzen // Fortschrittsberichte für die Landwirtschaft und Nahrungsgüterwirtschaft.— 1970.— Bd. 8, H. 4.— S. 5—83.
- Gomezrodriguez M. V., Gomez-Ortega M., Alvarez-Tinaut M. C. Boron, Copper, Iron, Manganese and Zinc Contents in Leaves of Flowering Sunflower Plants (*Helianthus annuus* L.), Grown with Different Boron Supplies // Plant and Soil.— 1981.— Vol. 62, N 3.— P. 461—464.
- Gracey H. J., Stewart J. W. Distribution of Mercury in Saskatchewan Soils and Crops // Canadian Journal of Soil Science.— 1974.— Vol. 54, N 1.— P. 105—108.
- Hinesly T. D., Alexander D. E., Redborg K. E., Liegler E. L. Differential Accumulations of Cd and Zn by Corn Hybrids Grown on Soil Amended with Sewage Sludge // Agronomy Journal.— 1982.— Vol. 74.— P. 469—474.
- Kampe W. Die Pflanzenbauliche Bedeutung von Schwermetallen // Gemüse.— 1981.— Bd. 17, N 1.— S. 12—16.
- Klaus H. Domsch. Effects of Pesticides and Heavy Metals on Biological Processes in Soil // Plant and Soil.— 1984.— Vol. 76.— P. 368—378.
- Kiekens L., Cottencin A., G. Van Landshoot. Chemical Activity and Biological Effect of Sludge-borne Heavy Metals and Inorganic Metal Salts Added to Soils // Plant and Soil.— 1984.— Vol. 79, N 1.— P. 89—99
- Kloke A., Schenke H. Queckilber und Cadmium in Böden und Pflanzen // E. G. Luxemburg.— 1975.— E. V. R. 5075.— S. 83—97.
- Kloke A., Egels W. Effect of Excess Fertilization with Boron, Cobalt, Copper, Manganese and Zinc on the Content of these Elements in Soil and Plant. // Докл. зарубежных участников: 8-й Международный конгресс по минеральным удобрениям. Секция 5.— 1976.— Т. 2.— С. 115—121.
- Kloke A. Contents of As, Cd, Cr, Pb, Hg and Ni in Plants Grown on Contaminated Soil // Papers Presented to the Symposium on the Effects of Air-born Pollution on Vegetation.— Warszawa, 1980.— Bd. 109, H. 81.— S. 192.
- Lantzy R. J., Mackensie F. T. Atmosphere Trace Metals: Global—Cycles and Assessment of Man's Impact. // Geochim. et Cosmochim. Acta.— 1979.— Vol. 43, N 4.— P. 511—525.
- Lisk D. J. Trace Metals in Soils, Plants and Animals // Adv. Agron.— 1972.— Vol. 24.— P. 267—325.
- Maclean A. J. Mercury in Plants and Retention of Mercury by Soils in Relation to Propertise and Added Sulfur // Canadian Journal of Soil Science.— 1974.— Vol. 54, N 3.— P. 287—292.
- Maclean A., Halstead R., Finn B. Extactability of Add Lead in Soils and its Concentration in Plants // Canadian Journal of Soil Science.— 1969.— Vol. 49, N 3.— P. 327—334.
- Marsden E. Radioactivity of Soils, Plants Ashes and Ammal Bones // Nature.— 1959.— Vol. 183, N 4666.— P. 924—925.
- Menzel R. G. // J. Agric. and Food Chem.— 1968.— Vol. 16, N 2.— P. 231—234.

- Miles L. J., Parker G. R. Effect of Soil Cd Addition on Germination of Native Plant Species // *Plant and Soil*.—1980.—Vol. 54, N 27.—P. 243—247.
- Ohki K. Zinc Nutrition Related to Critical Deficiency and Toxicity Levels for Sorghum // *Agronomy journal*.—1984.—Vol. 76, N 2.—P. 253—256.
- Olson B. H., Thornton I. The Resistance Patterns to Metals of Bacterial Populations in Contaminated Land // *Journal of Soil Science*.—1982.—Vol. 33, N 2.—P. 271—277.
- Overcash M. R., Pal D. // *Design of Land Treatment Systems for Industrial Wastes—theory and practice*.—Ann. Arbor. Science, Michigan. 1979.—P. 389—445.
- Page A. L. Fate and Effects of Trace Elements in Sewage Sludge when Applied to Agricultural Lands.—EPA, Cincinnati, OH.—1973.
- Patent BDR N 2434593. Leverkusen Verwendung von chelatbildenden Zonenaustauschenharzen zur Substratbehandlung / Bayer A. G. (ФРГ). AOIH 7/100.
- Rother J. A., Millbank J. W., Thornton I. Seasonal Fluctuations in Nitrogen Fixation (Acetylene Reduction) by Free-Living Bacteria in Soils Contaminated with Cd, Pb and Zn // *Journal of Soil Science*.—1982.—Vol. 33, N 1.—P. 101—113.
- Schroeder H., Balassa J. Cadmium: Uptake by Vegetables from Superphosphate in Soils // *Soil Science*.—1963.—Vol. 140, N 3568.—P. 819—820.
- Selvarajah N., Pavanadasivam V., Nandasena K. Evaluation of Extractants for Zn and Cu in Paddy Soil // *Plant and Soil*.—1982.—Vol. 68, N 3.—P. 309—320.
- Shukla U. C., Hans Raj. Zinc Response in Pigeon pea as Influenced by Genotypic Variability / *Plant and Soil*.—1980.—Vol. 57, N 2/3.—P. 323—333.
- Smilde K. W. Heavy-Metal Accumulation in Crops Grown on Sewage Sludge Amended with Metal Salts // *Plant and Soil*.—1981.—Vol. 62, N 1.—P. 3—14.
- Sommers L. E. Chemical Composition of Sewage Sludges and Analyses of Their Potential Use as Fertilizers // *J. Environ. Qual.*—1977.—Vol. 6, N 2.—P. 225—232.
- Soon Y. K. Solubility and Sorption of Cadmium in Soils Amended with Sewage Sludge // *Journal of Soil Science*.—1981.—Vol. 32, N 1.—P. 85—95.
- Soon Y. K., Bates T. E. Chemical Pools of Cd, Ni and Zn in Polluted Soils and Some Preliminary Indications of Their Availability to Plants // *Journal of Soil Science*.—1982.—Vol. 33, N 3.—P. 477—488.
- Takijima Y., Katsumi F., Kolzumi S. Cadmium contamination of soils and rice plants caused by zinc mining. // *Soil Sci. Plant Nutr.*—1973.—Vol. 19, N 4.—P. 245—254.
- Taylor R. W., Allinson D. W. Influence of Pb, Cd and Ni on the Growth of *Medicago Sativa* (L.) // *Plant and Soil*.—1981.—Vol. 60, N 2.—P. 223—236.
- Tso T., Steffens G., Ferri E., Baratta E. Agronomic Factors Affecting Polonium-210 and Lead-210 Levels in Tobacco // *Agron. Journal*.—1968.—Vol. 60.—P. 647—649.
- Turner M. A., Rust R. H. Effects of Chromium on Growth and Mineral Nutrition of Soybeans // *Soil Science Society of America*.—1971.—Vol. 35, N 5.—P. 755—758.
- Tyler L. D., Moberide M. B. Influence of Ca, pH and Humic Acid on Cd Uptake // *Plant and Soil*.—1982.—Vol. 64, N 2.—P. 259—262.
- Vyas B. N., Mistry K. B. Influence of Clay Mineral Type and Organic Matter Content on the Uptake of ²³⁹Pu and ²⁴¹Am by Plants // *Plant and Soil*.—1981.—Vol. 59, N 1.—P. 77—82.
- Wagner K. H., Siddiqi I. Gefährliche Stoffe in Bodenverbesserungsmitteln // *Naturwissenschaften*.—1973.—Bd. 60, H. 2.—S. 160.
- Zwarich M. A., Mills J. G. Heavy Metal Accumulation by Some Vegetable Crops Grown on Sewage—Sludge—Amended Soils // *Canadian Journal of Soil Science*.—1982.—Vol. 62, N 2.—P. 243—248.

Содержание

Введение	3
Источники поступления тяжелых металлов в почву.	11
Поступление тяжелых металлов из атмосферы	11
Поступление тяжелых металлов в почву из минеральных удобрений	15
Поступление тяжелых металлов в почву с пестицидами	18
Поступление тяжелых металлов в почву с осадками сточных вод, сточными водами и бытовым мусором	20
Поступление в почву тяжелых металлов с отходами промышленности	26
Фитотоксичность тяжелых металлов	30
Методы определения тяжелых металлов	56
Атомная абсорбция	56
Эмиссионный метод	66
Полярографический метод	68
Рентгенофлуоресцентный метод	72
Радиометрический метод	74
Активационный анализ	78
Нормирование содержания тяжелых металлов в почвах	80
Приемы снижения фитотоксичности металлов в почвах	99
Основные факторы, влияющие на подвижность тяжелых металлов в почвах	99
Известкование	104
Обогащение почвы органическим веществом	110
Химическое осаждение	115
Использование антагонизма ионов химических аналогов	117
Удаление тяжелых металлов из корнеобитаемого слоя почвы	118
Выращивание растений на почвах, содержащих повышенные концентрации тяжелых металлов	126
Заключение	133
Список использованной литературы	138

Юрий Васильевич Алексеев
ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ
И РАСТЕНИЯХ

Редактор В. А. Алексеева
Художественный редактор С. Л. Шилова
Обложка художника С. М. Малахова
Технический редактор Р. Н. Егорова
Корректор В. Б. Шустрова

ИБ № 4264

Сдано в набор 17.02.87. Подписано в печать 03.11.87.
М-35810. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага кн.-журн. Гарнитура
литературная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 8,37. Усл. кр.-отт.
8,60. Уч.-изд. л. 9,54. Изд. № 13. Тираж 2900 экз. Заказ № 450.
Цена 1 р. 80 к.

Ленинградское отделение ордена Трудового Красного Знамени
ВО «Агропромиздат»
191186, Ленинград, Д-186, Невский пр., 28.
ПО-3 Ленуприздата
191104, Ленинград, Литейный пр., 55

УВАЖАЕМЫЙ ТОВАРИЩ!

Вы только что прочитали эту книгу, выпущенную Агропромиздатом. Нам очень важно знать Ваше мнение о ней. Ответьте, пожалуйста, на следующие вопросы:

1. Удовлетворены ли Вы объемом информации, почерпнутой из книги? Насколько эта информация была для Вас важна и актуальна?

2. Нам будет интересно узнать, может ли оказать эта книга практическую помощь в Вашей работе. Какой экономический эффект принесли хозяйству рекомендации, изложенные в книге?

3. Интересно ли Вам было читать эту книгу, не затруднил ли Вас язык изложения?

4. Как оформлена книга?

5. Просим Вас сообщить сведения о себе: возраст, образование, специальность, род занятий, вид учреждения или предприятия, в котором Вы работаете, стаж работы.

Просим Вас ответы на вопросы выслать по адресу: 191186, Ленинград, Невский пр., 28, Ленинградское отделение ВО «Агропромиздат».