

Введение Загрязнение почв тяжелыми металлами имеет разные источники: отходы металлообрабатывающей промышленности; промышленные выбросы; продукты сгорания топлива; автомобильные выхлопы отработанных газов; средства химизации сельского хозяйства. Техногенное поступление металлов в почву и закрепление их в гумусовых горизонтах в почвенном профиле очень неравномерно, данное обстоятельство связано с плотностью населения. Если считать эту связь пропорциональной, то ~37 % всех металлов будет рассеяно лишь на 2 % обитаемой суши [1]. До тех пор, пока тяжелые металлы прочно связаны с составными частями почвы и труднодоступны, их отрицательное влияние на почву и окружающую среду будет незначительным. Однако, если почвенные условия позволяют перейти тяжелым металлам в почвенный раствор, появляется прямая опасность загрязнения воды, почвы, возникает вероятность проникновения их в растения, а также в организм человека [1]. Вопрос извлечения тяжелых металлов и очистки от них биосферных комплексов сложен, для этих целей применяются различные сорбенты [2, 3]. Способ фиторемедиации для удаления металлов за счет их аккумуляции растениями является альтернативой существующим методам восстановления почв (экскавация, промывка) в частности, вследствие малых затрат [4]. Фиторемедиация загрязнённых почв и осадочных пород уже применяется для очистки военных полигонов (от металлов, органических поллютантов), сельскохозяйственных угодий (пестициды, металлы, селен), промышленных зон (органика, металлы, мышьяк) и др. Особенно эффективными следует считать фиторемедиационные технологии при оздоровлении почв на больших площадях, когда из почвы происходит постепенное извлечение токсичных соединений, как растениями, так и микроорганизмами, и при этом не нарушается структура почвы и состав ризосферных микроорганизмов. Однолетние и многолетние растения довольно часто, обладая способностью усваивать вместе с другими питательными компонентами и тяжелые металлы, транспортируют их в надземные органы, очищая, таким образом, от токсикантов почву и водоемы. Некоторые растения по отношению к тяжелым металлам характеризуются супераккумулирующими свойствами. Например, сарептская горчица способна накапливать в клетках и межклеточном пространстве, в расчете на сухую массу, от 1 до 1,7 % цинка [5]. Растения из семейства крестоцветных собирают в листьях до 1 % никеля. Названные и ряд других данных, однозначно указывающих на способность растений накапливать металлы в особо больших концентрациях, и стали основой для создания современных экологических фитотехнологий. В США на фиторемедиацию тратится 100-150 млн. \$ в год, что составляет 0,5 % всех затрат на очистку окружающей среды и эти затраты в последние годы непрерывно растут. В Европе фиторемедиация не имеет широкого применения, однако ситуация может измениться в ближайшее время в связи с повышением к ней интереса и быстрым ростом финансирования

исследований в этой области, а также из-за наличия большого количества загрязнённых районов на территории Евросоюза. Фиторемедиация может получить широкое применение и в развивающихся странах вследствие низкой стоимости и простоты применения [6]. Целью настоящей работы явилось изучение влияния длительности воздействия постоянного магнитного поля (ПМП) с напряженностью $H = 2$ кА/м на процессы роста и развития растений – фиторемедиантов (листовой салат, фасоль и соя) и извлечения ими ионов свинца и меди (концентраций 5, 10, 15 и 20 ПДК в почве) из загрязненных почв.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Выбор трех видов растений – фитомелиорантов, два из которых относятся к семейству бобовых (фасоль обыкновенная (*Phaseolus vulgaris*) и соя (*Glycine max*)) и один вид - к семейству крестоцветных (листовой салат (*Lactuca sativum*)) обусловлен тем, что для фиторемедиации обычно используют две группы растений: высокопродуктивные культуры (фасоль, соя, кукуруза сахарная (*Zea mays*), горчица сарептская (*Brassica juncea*) и др.) и растения – гипераккумуляторы (листовой салат, ярутка лесная (*Thlaspi caerulescens*), алиссум вульфена (*Alyssum wulfenianum*) и др.).

Мнение ученых неоднозначно в вопросе важности для фиторемедиации гипераккумуляторов или продуцировать значительную фитомассу растениями [7, 8].

Модельные растворы готовили из навесок солей тяжелых металлов (ТМ) и государственных стандартных образцов. Массу навески рассчитывали по ГОСТ 4212-76 «Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа» [9] в соответствии с формулой: (1) где M – молекулярная масса реактива; m_1 – атомная масса элемента или масса иона в приготавливаемом растворе; C – требуемая концентрация, мг/л. Приготовление растворов, содержащих катионы тяжелых металлов, осуществляли растворением соответствующего количества соли (табл. 1) в 100 мл воды.

Таблица 1 - Приготовление растворов солей тяжелых металлов

Модельный раствор	Сн	начальная концентрация ионов в почве	Количество, г соли	ПДК мг/кг
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	5	15	0,0585	10
	30	0,1170	15	45
	0,1755	20	60	0,2340
$Pb(NO_3)_2$	5	30	0,0480	10
	60	0,096	15	90
	0,1440	20	120	0,1920

*Общесанитарная предельно-допустимая концентрация (ПДК) в почве: меди - 3 мг/кг, свинца - 6 мг/кг [10].

Для проведения эксперимента отбиралась почва с условно чистой загородной территории из пахотного слоя, которая помещалась в деревянные ящики с ячейками в каждую ячейку по 1 кг и заливалась водными растворами солей с различной концентрацией ионов тяжелых металлов (ИТМ). Одновременно с действием тяжелых металлов изучали воздействие ПМП на ускорение процессов роста и развития растений и фиторемедиацию ими почвы. Для этого сухие семена фасоли, сои и листового салата помещали в ПМП с $H = 2$ мА/м на 1, 6 и 24 часа. В каждую ячейку высаживали по 10 семян на глубину 1-2 см. За процессом роста растений наблюдали в течение 28 дней. Повторные поливы производились через 2-3 дня, по мере высыхания почвы. Фенологические наблюдения и

измерения роста растений производилось через 1 неделю по общепринятым методикам [11]. Прирост растений определялся по высоте надземной части. Анализ полученных данных позволил установить, что присутствие в почве ионов Pb^{2+} задерживает всхожесть семян фасоли и сои. Лишь к 18-22 дню эксперимента всходило 10 семян (100 %) фасоли и 7-8 семян сои после воздействия ПМП в течение 1 и 6 часов. Всхожесть семян листового салата в этих условиях была еще ниже – 4-5 штук. В этих условиях на почвах, содержащих ионы Cu^{2+} , всхожесть семян фасоли и сои достигала 90-100 % уже на 11 день эксперимента, а для салата - на 15 день. Данное обстоятельство связано с тем, что бобовые обладают важной биологической особенностью – персистентностью, то есть способностью противостоять поступлению в наземную часть токсичных веществ, в том числе и ТМ за счет их иммобилизации в корневой системе [12]. Необходимо отметить, что все всходы салата погибли к 25 дню, то есть за 3 дня до окончания эксперимента. Токсическое действие избытка меди может быть связано с инактивацией ферментов растений. Образующиеся металлоорганические соединения негативно влияют на прирост биомассы растений вследствие нарушения процесса фотосинтеза [13]. Изучено влияние концентрации ИТМ и времени воздействия ПМП с $H = 2$ кА/м на высоту исследуемых растений. Установлено, что облучение семян фасоли при малых концентрациях ионов Pb^{2+} отрицательно влияют на рост и развитие растений. Фитомасса увеличивается лишь при концентрациях ионов свинца в очищаемой почве (15 и 20 ПДК), но и в этом случае растения фасоли отстают по параметрам длины листьев и высоты растений от контрольного образца, и наблюдается их незначительное увеличение в эксперименте без облучения семян магнитным полем [12]. В опыте с почвой, загрязненной ионами Cu^{2+} , наблюдалась другая тенденция. Растения фасоли, семена которых подвергались облучению в ПМП с напряженностью 2 кА/м, достигали более высоких показателей роста по сравнению с растениями, как в контрольном эксперименте, так и в эксперименте без предварительного облучения семян. Так как фасоль не относится к группе растений-гипераккумуляторов, то высота растений, а, следовательно, и их фитомасса прямо пропорционально зависит от накопления в ней ионов биогенных элементов, к которым относится медь. Отбор и подготовка проб почв для определения в ней остаточных концентраций ИТМ проводилась по ГОСТ 17.4.3.01-83 [14]. Полученную пробу разравнивали слоем 1-1,5 см и отбирали среднюю пробу методом квартования. Для проведения анализа готовились две-три параллельные пробы. Навеску почвы массой $2 \pm 0,01$ г помещали в реакционную емкость, равномерно смачивали несколькими каплями дистиллированной воды, добавляли 4-6 см³ концентрированной азотной кислоты и выдерживали при комнатной температуре 30-40 минут, после чего в реакционную емкость добавлялось 4-6 см³ концентрированной перекиси водорода. Полученный минерализат из реакционной емкости количественно

переносился в мерную колбу вместимостью 25 см³ через бумажный фильтр, предварительно промытый горячей бидистиллированной водой. Осадок кремниевой кислоты промывался на фильтре несколькими порциями бидистиллированной воды, после чего содержимое колбы доводилось до метки бидистиллятом и перемешивалось. Минерализат объемом 5 см³ переносился в фарфоровую чашку вместимостью 25 -50 см³ и упаривался, не допуская разбрызгивания, до удаления паров азотной кислоты (влажных солей). После охлаждения содержимое чашки растворялось в 1 см³ 1 М HCl. Для улучшения растворения влажных солей чашку подогревали на водяной бане. Содержимое чашки с фоновым раствором количественно переносилось в мерную пробирку вместимостью 25 см³ и доводилось им же до метки. Полученный раствор анализировался на содержание остаточных концентраций металлов на роботизированном комплексе «Экспертиза ВА-2D» с электродом «3 в 1». Определение концентраций проводилось по методу добавок стандартного раствора исследуемого металла. Данный метод включает регистрацию вольтамперограмм при одних и тех же параметрах измерений для серии следующих растворов: раствора холостой пробы, раствора анализируемой пробы и раствора анализируемой пробы с добавками стандартных растворов измеряемых элементов. Содержание ионов металла в анализируемом растворе пробы рассчитывалось по величинам аналитических сигналов вольтамперограмм анализируемого раствора пробы и анализируемого раствора пробы с добавками стандартных растворов металлов. Анализ результатов по величинам эффективности (Эоч, %) очистки почв от ионов свинца и меди растениями – фитомелиорантами, семена которых были обработаны в магнитном поле ПМП с $H=2$ кА/м в течение различного времени, представлены на рис.1 и в таблице 2.

$$\text{Эоч} = \{(C_n - C_k) / C_n\} \cdot 100, \% \quad (2) \text{ где } C_n \text{ и } C_k, - \text{ начальная и конечная концентрация поллютанта в почве, мг/кг.}$$

Показано (рис. 1), что лучшую эффективность очистки почв от ионов свинца показали растения фасоли. При этом следует отметить, что при низких концентрациях ионов Pb²⁺ (5 ПДК) с увеличением времени облучения семян в ПМП с напряженностью 2 кА/м эффективность очистки почв растениями фасоли снижалась. С повышением концентрации ионов Pb²⁺ в почве, эффективность очистки почв растениями фасоли повышалась с увеличением длительности облучения семян. Фасоль проявляла лучшую эффективность очистки при концентрации свинца в почве 10 ПДК и 24 часовом облучении семян. У растений листового салата наблюдается та же тенденция, что и у растений фасоли. Лучше всего листовой салат извлекает свинец из загрязненной почвы при концентрации ионов Pb²⁺ в ней 10 и 15 ПДК. Наибольшая эффективность очистки почв растениями листового салата достигается при концентрации свинца 10 ПДК и 24 часового времени облучения семян. а б в г

Рис. 1 - Влияние концентрации ионов свинца и длительности воздействия ПМП с $H=2$ кА/м на эффективность очистки почвы высшими

растениями: а - листовой салат, б - фасоль, в - соя; г - сравнительные данные по эффективности очистки почвы растениями от ионов свинца ($C_n = 15$ ПДК) у растений сои отмечалось увеличение эффективности очистки почв с увеличением времени облучения ее семян ПМП. Наибольшая эффективность очистки почв растениями сои, как в случае и с листовым салатом, достигается при концентрации свинца 20 ПДК и 24 часового облучения семян. При любых из исследуемых концентраций ионов Pb^{2+} , эффективность очистки почвы без предварительного облучения семян в ПМП гораздо ниже, чем при облучении, что доказывает положительное влияние воздействия последнего напряженностью 2 мА/м на процесс фиторемедиации почв загрязненных ионами свинца. Нужно отметить, что при небольших концентрациях ионов $Pb(II)$ в очищаемых почвах, рекомендуемое время облучения семян - 1 час, напротив, если почвы сильно загрязнены, то и время лучше увеличить до 24 часов. Таблица 2 - Результаты анализа почв по извлечению катионов Cu^{+2} растениями (и ризосферными микроорганизмами) в течение 28 дней при различной длительности воздействия на семена ПМП с $H=2$ кА/м Растение C_n , ПДК (мг/кг) C_k , мг/кг Эоч, % ПМП 1, 6 и 24 ч

Растение	C_n , ПДК (мг/кг)	C_k , мг/кг	Эоч, %	ПМП 1, 6 и 24 ч
Листовой салат	5 (15)	2,37 1,94 2,18	50/69 84,2 87,1	85,5 10 (30) 3,99 3,63 3,51 67/83 86,7 87,9 88,3 15 (45) 6,12 5,49 9,41 78/89 86,4 87,8 79,1 20 (60) 7,92 7,08 6,72 85/91 86,8 88,2 88,8
Фасоль	5 (15)	1,68 2,01 1,83	60/67 88,8 86,6 87,8 10 (30) 3,78 2,13 1,68 66/83 87,4 92,9 94,4 15 (45) 4,46 3,24 3,06 77/88 90,1 92,8 93,2 20 (60) 4,44 3,72 3,18 84/90 92,6 93,8 94,7	Соя 5 (15) 1,92 2,03 2,19 56/63 87,2 86,5 85,4 10 (30) 3,57 3,87 4,83 62/74 87,1 87,5 83,9 15 (45) 5,34 5,46 6,48 71/82 88,1 87,9 85,6 20 (60) 6,72 7,38 7,62 78/85 88,8 87,7 87,3

К* - контроль по эффективности извлечения свинца и меди без облучения ПМП [12] Показано (табл. 2), что эффективность очистки почв от ионов Cu^{2+} с помощью растений сои снижается с увеличением времени облучения ее семян, хотя и незначительно. Данный факт свидетельствует о том, что для эффективной очистки почв от ионов меди с помощью растений сои не обязательно применять длительное время облучения семян, хороших результатов можно добиться при облучении в течение 1 часа. Для растений фасоли наблюдается обратная тенденция, особенно это заметно при концентрациях 15 и 20 ПДК ионов Cu^{2+} в почве. Эффективность очистки почв с помощью растений листового салата колеблется в районе $\sim 84 \div 88$ % при концентрации ионов меди в почве - от 5 до 15 ПДК для любого времени воздействия на семена магнитным полем. При концентрации 20 ПДК ионов Cu^{2+} в почве наблюдается увеличение эффективности очистки почвы с ростом времени облучения семян ПМП до 24 ч. Эффективность очистки почв от ионов меди с помощью растений фасоли без предварительного облучения семян ПМП (см. К* табл. 2), гораздо ниже, по сравнению с облученными растениями, что доказывает положительное влияние ПМП на растения и процесс фиторемедиации почв, загрязненных ионами Cu^{2+} , с помощью растений фасоли. Для растений фасоли достигалось наиболее полное

извлечение меди при всех временах воздействия ПМП ($\text{Э} \approx 87 \div 97 \%$). Сравнение результатов по эффективности очистки почв от катионов свинца и меди указывает, что по ионам меди она оказалась ниже, чем для более токсичных ионов свинца. Данное обстоятельство свидетельствует об избирательности фитомелиорантов: медь, принимает участие в жизненно важных биохимических процессах в клетках растений, и поэтому, как было показано ранее [10], ее концентрация в фитомассе растением «отслеживается и контролируется».

Выводы 1. Проведенные исследования по изучению совместного влияния ПМП с $H=2$ кА/м и ионов тяжелых металлов на ускорение роста и развития растений листового салата, фасоли и сои показали, что с увеличением концентрация ИТМ в почве, сильнее проявляется их токсическое действие. При высоких концентрациях тяжелых металлов растения имели худшую всхожесть, и с увеличением длительности эксперимента погибали (на 24-26 день). Постоянное магнитное поле оказывает благоприятное влияние на растения.

2. По результатам эксперимента, можно отметить, что для лучшего усвоения ионов меди растениями фасоли, их семена необходимо обрабатывать в течение 1 и 6 часов в ПМП с $H=2$ кА/м, что не так важно для поглощения ионов свинца, при действии которых фитомасса растений, растущих на загрязненной свинцом почве незначительно увеличивается за счет облучения семян. Эффект влияния ПМП на увеличение параметров роста растений в присутствии катионов Pb^{2+} проявляется только при достаточно больших концентрациях металла в очищаемой почве.

3. Анализ полученных данных показал, что свинец проявляет большую токсичность по отношению к растениям в сравнении с медью. Эффективность очистки почв, загрязненных ионами Cu^{+2} с помощью растений листового салата, фасоли и сои достаточно велика при любых из исследуемых концентраций и при любом времени воздействия ПМП. Данное наблюдение можно объяснить тем, что медь, в отличие от свинца, является микроэлементом, необходимым для роста и развития растений и обладает меньшей токсичностью по отношению к растениям.

4. Установлено, что при любых, из исследуемых концентраций ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} , эффективность очистки почвы без предварительной обработки семян растений в ПМП с $H=2$ кА/м оказалась ниже, что свидетельствует о положительном влиянии магнитного поля на процесс фиторемедиации почв загрязненных ионами свинца и меди.

5. Эффективность очистки почв, загрязненных ионами свинца и меди, снижается в ряду: фасоль > соя > листовой салат.