



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ЮЖНО – УРАЛЬСКИЙ ГУМАНИТАРНО – ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»  
(ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
КАФЕДРА ХИМИИ, ЭКОЛОГИИ И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ

**Листья древесных растений как накопители  
тяжелых металлов**

Выпускная квалификационная работа  
по направлению 05.03.06 – Экология и природопользование  
Направленность программы бакалавриата  
«Природопользование»

Проверка на объём заимствований:  
52,9 % авторского текста

Работа рекомендована к защите  
рекомендована/не рекомендована

« 02 » июня 2018 г.  
зав. кафедрой Химии, экологии  
и методики обучения химии  
Су Сутягин А.А.

Выполнила:  
Студентка группы ОФ-401/058-4-1  
Пермякова Варвара Владимировна

Пермякова

Научный руководитель:  
к. х. н., доцент  
Су Сутягин Андрей  
Александрович

Челябинск

2018

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПОЧВ И ПРОИЗРАСТАЮЩИХ НА НИХ РАСТЕНИЙ.....	5
1.1. Пути поступления тяжелых металлов в почвы и растения.....	5
1.2. Поведение тяжелых металлов в почвах.....	9
1.3. Накопление тяжелых металлов растениями .....	16
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ.....	27
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	29
ГЛАВА 3. СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И ЛИСТЬЕВ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА ЧЕЛЯБИНСКА.....	37
3.1. Содержание тяжелых металлов в почвах .....	38
3.2. Содержание тяжелых металлов в листьях .....	41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ .....	44
ВЫВОДЫ.....	46
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	47
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	51

## Введение

Хозяйственная деятельность человека губительна для окружающей среды, в том числе и для растительности. Многие отходы промышленной деятельности человека содержат тяжелые металлы. Это не может не влиять на почвы и растительность. Поступление в окружающую среду тяжелых металлов, связанное с работой металлургических и энергетических предприятий, а так же с автомобильным транспортом, приводит к загрязнению почвы и растительности.

Тяжелые металлы поступают в растительность прямым путем через корневую систему из почвы, а так же воздушным путем из выбросов предприятий и автомобильного транспорта в атмосферный воздух. Они могут накапливаться в растениях, а через них возвращаться обратно в почвы с листовым опадом. Кроме того, сжигание опавших листьев, загрязненных тяжелыми металлами, может привести к переносу поллютантов с дымом на большие расстояния. В результате изучение накопления тяжелых металлов в листьях, особенно древесных растений, а также в почвах, на которых произрастают эти растения, представляет актуальную практическую задачу.

Изучение состава почв и листьев города Челябинска, как промышленного мегаполиса, является достаточно актуальной темой, так как город является экологически неблагоприятным, в связи с деятельностью большого количества промышленных предприятий и автомобильного транспорта. Почвенный покров города требует большого внимания, так как он находится на стадии деградации, что может привести к серьезным необратимым последствиям.

*Цель работы:* изучение содержания тяжелых металлов в почвах и листьях растений, произрастающих на территории металлургического района города Челябинска.

Для достижения цели определены следующие *задачи*:

1. Рассмотреть факторы накопления и взаимодействие тяжелых металлов в растениях, формы их нахождения в растительном организме, последствия воздействия металлов на растительный организм.

2. Определить количественное содержание тяжелых металлов (цинк, свинец, кобальт, медь) в почвах на отдельных участках Металлургического района г. Челябинска.

3. Определить количественное содержание рассматриваемых тяжелых металлов в листьях древесных растений, произрастающих на данных почвах.

*Предметом* данной работы выступает накопление тяжелых металлов, а *объектом* – почва и листья древесных растений города Челябинска.

Для реализации поставленных задач использованы следующие *методы*:

- 1) анализ литературного материала;
- 2) фотометрический метод анализа в варианте градуировочного графика;
- 3) титриметрический метод анализа в варианте комплексонометрии;

# ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПОЧВ И ПРОИЗРАСТАЮЩИХ НА НИХ РАСТЕНИЙ

## 1.1. Пути поступления тяжелых металлов в почвы и растения

К тяжелым металлам относят химические элементы, имеющие плотность более  $5 \text{ г/см}^3$  и атомную массу свыше 40 Да. С точки зрения значимости тяжелых металлов для растений их можно разделить на две группы:

1) необходимые в небольших концентрациях для жизнедеятельности растений (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn), которые становятся токсичными только при значительном повышении их содержания в почве и растениях;

2) не участвующие в метаболизме растений (Cd, Hg, Pb, V) и токсичные даже в очень низких концентрациях.

Роль необходимых тяжелых металлов в жизнедеятельности растений чрезвычайно высока. Металлы-микроэлементы стимулируют синтез белков, жиров и углеводов, участвуют в процессах метаболизма, связываясь с биологически активными веществами (гормонами, витаминами, белками), стимулируют ростовые реакции, повышают иммунитет растений, способствуют повышению содержания хлорофиллов, оказывают стабилизирующее действие на зеленые пигменты при старении хлоропластов. Все это обуславливает применение ряда тяжелых металлов в качестве микроудобрений.

Естественный фон тяжелых металлов, как правило, невелик, и только в районах рудных месторождений обнаружены высокие уровни содержания некоторых из них (Co, Fe, Ni, Pb и Zn). Значительное же повышение концентраций тяжелых металлов в окружающей среде

связано с хозяйственной деятельностью человека, в первую очередь, с интенсивным развитием современной промышленности и сельского хозяйства [24].

Поскольку тяжелые металлы относятся преимущественно к рассеянным химическим элементам, то загрязнению ими подвергается не только почвенный покров, но и гидросфера, и атмосфера. В силу этого, повышение концентрации этих элементов в окружающей среде, наблюдаемое в последние десятилетия, носит не только локальный, но и глобальный характер.

Основные источники поступления тяжелых металлов в окружающую среду можно разделить на природные (естественные) и техногенные.

К природным источникам поступления тяжелых металлов относятся:

- ветровая эрозия почв и горных пород;
- вулканическая деятельность;
- испарения с поверхности морей и океанов;
- лесные пожары;
- биологические процессы;
- космическая пыль.

К техногенным путям поступления тяжелых металлов относятся различные виды промышленности (горнодобывающая, металлургическая, энергетическая, химическая). Большой вклад в загрязнение вносят автотранспорт, сельское хозяйство, а также коммунальная сфера.

К естественным источникам поступления тяжелых металлов в окружающую среду в первую очередь относятся горные породы, из продуктов выветривания которых сформировался почвенный покров. В земной коре тяжелые металлы приурочены к определенной группе минералов и образуют большое количество природных химических соединений – сульфатов, сульфидов, фосфатов, карбонатов и др.

Количество минералов, в состав которых входят тяжелые металлы, колеблется от 16 (для Hg) до 200 (для Cu и Pb). При этом некоторые металлы встречаются совместно в залежах полиметаллических руд. Например, в число рудных компонентов месторождений свинца входят Ag, Au, Cd, Cu, Hg, Se, Zn и ряд других элементов. В свою очередь свинец является постоянным элементом-спутником в рудах других металлов – Au, Cu, Mo, Sn, W. При выветривании горных пород простые и комплексные ионы металлов могут входить в глинистые минералы, связываться органическим веществом почвы, а также поступать в атмосферу, поверхностные и грунтовые воды [16].

Важным естественным источником поступления тяжелых металлов в атмосферу являются вулканы. Например, масса свинца, выбрасываемая при извержениях вулканов, обычно составляет от  $30 \cdot 10^6$  до  $300 \cdot 10^6$  т/год, а цинка – около  $216 \cdot 10^3$  т/год. Из газовой фазы тяжелые металлы адсорбируются дисперсными твердыми продуктами выбросов и переносятся воздушными потоками. Кроме того, природными источниками загрязнения воздуха тяжелыми металлами могут быть: дым лесных пожаров, космическая пыль, эрозия почв, испарение с поверхности морей и океанов, а также выделение этих элементов растительностью.

Естественные уровни тяжелых металлов в почвах подвержены определенным колебаниям и зависят от состава почвообразующих пород, рельефа местности и климата. Концентрацию металла, которая существовала в регионе до появления промышленной деятельности, называют ее естественным, или фоновым уровнем. Знание фонового уровня является основой для оценки степени загрязнения тяжелым металлом окружающей среды.

Основной источник поступления тяжелых металлов в окружающую среду – техногенный. Это в первую очередь выбросы предприятий, особенно горнодобывающей, металлургической,

химической и энергетической промышленности. Например, в воздухе на территории ряда машиностроительных предприятий обнаружено до 2800 мг/м<sup>3</sup> свинца, а при производстве цемента – до 1400 мг/м<sup>3</sup>.

Увеличению концентрации тяжелых металлов в воздухе и почве способствует также сжигание топлива и горючих ископаемых. При этом, если загрязнение от промышленных предприятий, как правило, носит локальный характер, то выбросы при сжигании топлива распространяются повсеместно.

Транспортные средства – один из главных источников загрязнения почв и растений тяжелыми металлами. Около 60–70 % всех выбросов в атмосферу свинца ранее было связано с использованием свинец содержащего бензина. Вдоль дорог с активным движением автотранспорта свинцом может загрязняться полоса земли шириной 50–100, а иногда и 300 м. Установлено, что содержание свинца в почвах вблизи автомагистралей может в десятки и сотни раз превышать фоновые значения. В настоящее время, уровень загрязнения окружающей среды свинцом снизился из-за запрета использования свинцовых присадок к бензину, но в окружающей среде сохранилось достаточное количество поллютанта, поступившего в него в предыдущие годы. Помимо свинца с выхлопными газами автотранспорта выбрасываются Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Sr, Zn.

Среди антропогенных источников поступления тяжелых металлов в почву определенную роль играют и агротехнические мероприятия: внесение удобрений, пестицидов, использование сточных вод для орошения. В частности, при использовании минеральных удобрений в почву вносится свинца от 7 до 225 мг/кг сухой массы почвы, кадмия – от 0,3 до 179 мг/кг сухой массы. Даже при относительно небольшом содержании кадмия в фосфорных удобрениях, его ежегодное поступление в почву составляет около 10 г/га. Сточные воды, используемые в сельском хозяйстве, также являются источником

загрязнения почв тяжелыми металлами. Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn чаще всего становятся основными токсикантами, ограничивающими возможность применения осадков сточных вод в качестве удобрения.

В Челябинском регионе с развитым промышленным и сельскохозяйственным производством резко возрастает вероятность загрязнения воздуха, почвы и воды избыточным количеством тяжелых металлов, что представляет серьезную опасность для здоровья человека и животных [22].

## **1.2. Поведение тяжелых металлов в почве**

Поведение тяжелых металлов в почвах значительно отличается от поведения большинства катионов макроэлементов. Химические свойства данной группы элементов, и прежде всего наличие незаполненных d-подуровней в атоме, являются причиной существования нескольких механизмов их взаимодействия с почвенными компонентами.

Ион тяжелого металла, находящийся в почвенном растворе, в зависимости от конкретных условий может закрепиться на поверхности разных почвенных компонентов, что будет определять его дальнейшее поведение в почве. Реакционные центры почвенных компонентов могут быть в разной степени селективными по отношению к катионам различных тяжелых металлов. Кроме того, неоднородность реакционных центров приводит к тому, что один и тот же почвенный компонент может взаимодействовать с ионами металлов при помощи разных механизмов.

Поведение ионов тяжелых металлов в почве зависит от ряда факторов, таких как pH, содержание гумуса, окислительно-восстановительный потенциал, гранулометрический состав, а также от внешних факторов, таких как температура, осадки, эрозия, направление

землепользования и др. Степень активности, биодоступности и подвижности металлов зависит также и от конкуренции с другими ионами металлов, связывания с анионами, качественного и количественного состава почвенного раствора.

Миграционная способность химических элементов обусловлена наличием трех типов геохимических барьеров, способствующих их осаждению и накоплению:

1. биологический барьер,
2. физико-химический барьер,
3. механический барьер.

Биологический барьер обусловлен поглощением элементов организмами растениями и почвенной биотой. Физико-химический барьер проявляется в виде различных химических и ионообменных реакций. Механический барьер обусловлен изменением скорости движения металлов с током воды или воздуха в почве, что, в свою очередь, связано со структурой почв, с плотностью сложения, пористостью, гранулометрическим составом и др.

Органические лиганды, присутствующие в почве, играют большую роль в распределении металлов. Металлы образуют комплексы с карбоксильными и фенольными функциональными группами органического вещества почв. Комплексообразование снижает активную концентрацию металлов и, во многих случаях, также их биодоступность.

В почвенном растворе тяжелые металлы могут быть связаны со взвешенными частицами. При этом происходит осаждение металлов, которое зависит от содержания взвешенного материала, распределения частиц по размерам, рН, температуры и присутствия комплексообразователей. Например, в анаэробных условиях осаждение металлов может происходить с образованием сульфидов, а в аэробных условиях металлы могут образовывать нерастворимые сульфаты. Ремобилизация металла из сульфидов может происходить при

уменьшении рН, в результате микробиологических процессов, при увеличении концентрации сульфидов более 30 мг/л, а также при увеличении доступа кислорода и при разложении органического вещества [10].

Почвы представляют собой гетерогенные смеси различных органических и органо-минеральных субстанций, глинистых минералов, оксидов Fe, Al, Mn и других твердых компонентов, а также разнообразных растворимых веществ. Поэтому механизмы связывания тяжелых металлов в почвах многообразны и меняются в зависимости от состава почв, их реакционной способности и окислительно-восстановительных условий. Таким образом, элементы могут образовывать различные соединения в зависимости от того, с каким компонентом почвы они связаны и каковы площади реагирующих поверхностей фаз, от наличия внешних и внутренних позиций в кристаллической структуре с различными энергиями связи.

Существование тех или иных форм металлов в почве определяется: составом и свойствами материнской породы, генезисом почв, процессами почвообразования и массообменом в почвах, реакцией среды и окислительно-восстановительными условиями. Чрезвычайно важное значение в образовании различных форм элементов в почвах имеют антропогенные факторы. Они влияют не только на изменение свойств почв, нарушение соединений в почвах, но и на интенсивное локальное загрязнение отдельных регионов до уровней, во много раз превышающих естественные концентрации элементов в почвах.

Химические элементы не только поступают в почву и накапливаются в ней, но и выносятся из нее за счет миграции с поверхностными водами, грунтовыми водами, за счет потребления растениями. Некоторые элементы переходят из почвы в атмосферный воздух. Однако механизмы, приводящие к уменьшению концентрации

элемента в почве, практически не изменяют исходной концентрации элемента в почве. Если поступление химического элемента в почву выше интенсивности его выноса из почвы, то концентрация этого элемента возрастает во времени. В то же время, с увеличением концентрации элемента в почве увеличивается и скорость его выноса. В конечном итоге скорости внесения элемента в почву и выноса его из почвы становятся равными и наступает состояние стационарного равновесия.

Основным механизмом выноса тяжелых металлов из почвы является сток с поверхностными водами в составе почвенных частиц и в растворимой форме. На песчаных почвах и на почвах ровного рельефа вынос может быть связан с вертикальной миграцией в составе фильтрующих вод [23].

### Хром

Содержание этого элемента в почвах зависит от его содержания в материнских породах. Хром отличается широким разнообразием состояний окисления и способностью формировать комплексные анионные и катионные ионы ( $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_3^-$ ). В природных соединениях преобладает хром в степени окисления +3 (хромовые соединения) и +6 (хроматы). Большая часть  $\text{Cr}^{3+}$  присутствует в хромате  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  или других минералах шпинелевого ряда, в которых он замещает железо и алюминий.

В почвах большая часть хрома присутствует в виде  $\text{Cr}^{3+}$  входит в состав минералов или образует различные оксиды. Соединения хрома в почвах весьма стабильны, так как в кислой среде он инертен (при pH 5,5 он почти полностью выпадает в осадок).

Поведение хрома зависит от pH и окислительно-восстановительного потенциала почв. На поведение хрома в почвах большое влияние оказывают и органические комплексы. Важным моментом в поведении элемента, с которым связана доступность хрома

для растений, является легкость, с которой растворимый  $\text{Cr}^{+6}$  при нормальных почвенных условиях переходит в нерастворимый  $\text{Cr}^{3+}$ . В результате окисляющей способности соединений марганца в почвах может наблюдаться окисление  $\text{Cr}^{3+}$ .

Хром является важным элементом питания растений. Снижение его подвижности хрома в почвах может приводить к дефициту в растениях. Легко растворимый в почвах  $\text{Cr}^{+6}$  токсичен для растений и животных.

Известкование применение фосфора и органических веществ заметно снижает токсичность хрома в загрязненных почвах.

### **Свинец**

Естественное содержание свинца в почвах колеблется от 3 до 189 мг/кг. Свинец присутствует в виде  $\text{Pb}^{2+}$ . При выветривании сульфиды свинца медленно окисляются.

Среди тяжелых металлов свинец наименее подвижен. При высоких рН он осаждается в почве в виде гидроксида, фосфата, карбоната. Эти же условия способствуют образованию Рb-органических комплексов.

Уровни содержаний, при котором элемент становится токсичным, колеблются в пределах 100-500 мг/кг. Свинцовые загрязнения от предприятий цветной металлургии представлены минеральными формами, от выхлопных газов автотранспорта – галогенидных солей. Содержащие свинец частицы выхлопных газов неустойчивы и легко превращаются в оксиды, карбонаты, сульфаты. Загрязнение почв свинцом носит необратимый характер, поэтому накопление микроэлемента в верхнем горизонте почв будет идти даже в условиях его небольшого поступления.

Накопление свинца в верхнем горизонте почв имеет большое экологическое значение, так как он сильно воздействует на биологическую активность почв и почвенную биоту. Его высокие

концентрации могут тормозить микробиологические процессы особенно в почвах с низким значением катионообменной емкости.

### **Кадмий**

Главный фактор, определяющий содержание этого элемента в почвах – состав материнских пород. Среднее содержание кадмия в почвах колеблется от 0,07 до 1,1 мг/кг. При этом фоновые уровни не превосходят 0,5 мг/кг, более высокие значения являются результатом антропогенной деятельности.

В связывании кадмия различными компонентами почвы ведущим процессом является конкурирующая адсорбция на глинах. В любой почве активность кадмия сильно зависит от pH. Элемент наиболее подвижен в кислых почвах в интервале pH 4,5-5,5, в щелочных он относительно неподвижен. При росте pH до щелочных значений появляется одновалентный гидроксокомплекс  $\text{CdOH}^+$ , который не может легко заменить позиции в ионообменном комплексе.

Для кадмия наиболее характерна миграция вниз по профилю, чем накопление в верхних горизонтах почв, поэтому обогащение элементом верхних слоев свидетельствует о загрязнении почв. Загрязнение почв кадмием опасно для биоты. В условиях техногенной нагрузки максимальные уровни кадмия в почвах характерны для районов свинцово-цинковых рудников, вблизи предприятий цветной металлургии, на сельскохозяйственных угодьях, где используются сточные воды и фосфатные удобрения.

### **Никель**

В почвах никель тесно связан с оксидами марганца и железа, и в этой форме наиболее доступен для растений. В верхних горизонтах почв никель присутствует в органически связанных формах, часть из которых представлена легко растворимыми хелатами. Самые высокие содержания никеля наблюдаются в глинистых и суглинистых почвах, в

почвах на основных и вулканических породах и в почвах, богатых органикой.

В настоящее время никель считается серьезным загрязнителем. Антропогенные источники никеля приводят к его существенному увеличению в почвах. В осадках сточных вод никель присутствует в форме легкодоступных органических хелатов и может быть фитотоксичным. Снижению его доступности для растений способствуют внесение фосфатов или органического вещества.

### **Цинк**

Цинк может находиться в почве в виде оксосульфатов, карбонатов, фосфатов, силикатов, оксидов и гидроксидов. Эти неорганические соединения метастабильны в хорошо дренируемых сельскохозяйственных угодьях.

Растворимость цинка повышается в кислых почвах, а также при комплексообразовании с низкомолекулярными органическими лигандами. Восстанавливающие условия могут уменьшать растворимость у цинка из-за образования нерастворимого  $ZnS$ .

Фитотоксичность цинка обычно проявляется при контакте корней растения с избыточным по цинку раствором в почве. Транспорт цинка через почву происходит посредством обмена и диффузии, причем последний процесс доминирует в почвах с низким содержанием цинка. Обменный транспорт более значителен в высокоцинковых почвах, в которых концентрации растворимого цинка сравнительно стабильны.

Мобильность цинка в почвах повышается в присутствии хелатообразователей (природных или синтетических). Увеличение концентрации растворимого цинка, вызванное образованием растворимых хелатов, компенсирует понижение мобильности, обусловленное увеличением размера молекулы. Концентрации цинка в тканях растений, его общее поглощение и симптомы токсичности

положительно коррелируют с концентрацией цинка в растворе, омывающим корни растения [13].

### **1.3. Накопление тяжелых металлов растениями**

Растения по способности накапливать тяжелые металлы разделяют на три группы (Baker, 1981):

1. аккумуляторы, накапливающие металлы главным образом в надземных органах как при низком, так и высоком содержании их в почве;

2. индикаторы, концентрация металла в которых отражает его содержание в окружающей среде;

3. исключатели, накапливающие металлы в основном в корнях, поступление ионов в побеги ограничено даже при высокой их концентрации в окружающей среде.

На содержание металла в корнях и побегах оказывает влияние его количество в почве, а также вид растения, фаза развития, сезон года и т.д. В отличие от накопления характер распределения тяжелых металлов по органам и тканям в большинстве случаев не зависит от эдафических и сезонных факторов и определяется, главным образом, свойствами металлов и видовыми особенностями растений [12].

Растения-аккумуляторы накапливают в надземных органах значительное количество тяжелых металлов, многократно превышающее их концентрации в почве. Произрастая на почвах геохимических аномалий, они сформировали конститутивные механизмы устойчивости, позволяющие им аккумулировать токсичные элементы в метаболически инертных органах и органеллах или включать их в хелаты и тем самым переводить в физиологически безопасные формы. Среди аккумуляторов выделяют растения гипераккумуляторы (сверхнакопители), способные накапливать в

надземной биомассе чрезвычайно высокие концентрации тяжелых металлов без каких-либо отрицательных последствий для жизнедеятельности.

### **Медь**

Медь в растениях содержится в небольших количествах: от 3 до 15 мг на 1 кг сухого вещества. Зерновые при урожайности 12-25 ц зерна выносят с гектара 15-30 г меди; корнеплоды при урожайности 250-500 ц. – от 40 до 80 г, клевер при урожайности сена 25-40 ц. – от 25 до 30 г.

Медь играет важную роль в окислительных процессах, углеводном и белковом обмене, а также в образовании хлорофилла. Она стабилизирует действие хлорофилла, задерживает процесс физиологического старения листа и тем самым способствует удлинению периода его жизнедеятельности.

Злаковые растения больше других испытывают медное голодание, особенно на осушенных болотных почвах. При недостатке меди растения становятся бледно-зелеными, начинают усиленно куститься (вследствие отмирания точки роста стебля), кончики листьев белеют. При сильном заболевании (болезнь называют белой чумой) колосья не выходят из листовых влагалищ, стебель постепенно засыхает, зерно становится щуплым, урожайность зерна снижается. Кроме зерновых, подобное заболевание наблюдается у бобовых культур (гороха, вики), капустных (горчицы, рапса) и других растений.

При недостатке меди у плодовых деревьев – яблони, груши, сливы и других – появляется суховершинность. Болезнь сопровождается образованием большого количества молодых побегов, появлением пятнистости и хлороза на верхних листьях, на коре образуются трещины, происходит выделение камеди, верхние побеги отмирают и засыхают. Содержание меди в листьях больных деревьев очень низкое – от 2 до 4 мг на 1 кг сухого вещества (в здоровых листьях оно достигает 10 мг). Внесение медных удобрений в почву или опрыскивание деревьев

слабыми растворами медных солей устраняет заболевание и способствует повышению урожая плодов.

### **Никель**

Средние показатели содержания никеля в растениях составляют 0,05-5 мг/кг сухой массы (в травах – 0,1-1,7, клевере – 1,2-2,7, овощах – 0,2-4, зерновых – в среднем 0,5 мг/кг). Обычным признаком токсичности никеля является хлороз, который связан с недостатком железа в растениях при токсичных концентрациях никеля в окружающей среде. Резко снижается абсорбция других питательных веществ, тормозится рост растений, нарушается метаболизм. Фитотоксичные концентрации никеля для растений изменяются в широких пределах. Для большинства видов они составляют 10-100 мг/кг сухой массы. Однако есть растения, толерантные к никелю и накапливающие его в больших количествах – некоторые бобовые, капустные и др. – до 6,5 тыс. мг/кг сухой массы листьев. Никель является незаменимым компонентом фермента уреазы, который отвечает за гидролиз мочевины.

Внекорневые обработки никелем повышают активность уреазы и предотвращают накопление мочевины. Особенно четко стимулирующий эффект никеля сказывается на эффективности процессов фиксации азота, поэтому бобовые особенно нуждаются в этом элементе. Новые данные получены о защитных функциях никеля – он может оказывать фунгицидный эффект непосредственно воздействуя на патогены при внесении в почву или стимулируя защитные механизмы растений.

### **Кобальт**

Кобальт необходим растениям для фиксации молекулярного азота, он способствует образованию бактерий в клубеньках и листьях бобовых культур. Кобальт накапливается в пыльце и ускоряет ее прорастание, участвует в ауксиновом обмене, т.е. стимулирует процессы роста растений (в т.ч. способствует растяжению клеточных оболочек). Этот металл участвует в клеточной репродукции листьев (увеличение

толщины и объема мезофилла, размеров и количества клеток столбчатой и губчатой паренхимы листа). Кроме того, кобальт повышает общее содержание воды в растениях, чем способствует увеличению засухоустойчивости культур.

Установлено влияние кобальта на формирование и функционирование фотосинтетического аппарата растений путем концентрации хлоропластов и пигментов в листьях. И хотя необходимое для растений количество этого микроэлемента очень невелико (до 12 мг/кг сухой массы), а незаменимость его для растений строго не доказана, кобальтовые удобрения все же способствуют повышению урожайности сельскохозяйственных культур и улучшают качество продукции.

### **Свинец**

Содержание свинца в растениях обычно незначительно: примерно 0,001–0,002% (от массы золы), или 5 мг/кг. Верхний порог концентрации свинца не установлен. По мере роста растений свинец перераспределяется по их органам: корни > стебли > зерно. В небольших количествах свинец растениям необходим. Его дефицит возникает при содержании в надземной части 1–6 мкг/кг сухого вещества. Избыток свинца ингибирует дыхание, фотосинтез, снижает поступление Zn, Ca, P, S. Вследствие этого снижается урожайность растений и резко ухудшается качество производимой продукции. ПДК свинца для почв в России составляет 30 мг/кг. При содержании в почве 100–500 мг/кг свинца наблюдается скручивание старых листьев. Менее устойчивы к его избытку злаки, более устойчивы – бобовые. Концентрация металла выше 10 мг/кг сухого вещества токсична для большинства культурных растений. Растением-индикатором повышенного содержания свинца является седмичник европейский. Много свинца содержит обычная лебеда. Интенсивно накапливают его

грибы, мхи и лишайники. Рекордсменом среди организмов по стойкости к соединениям свинца являются дрожжи.

### Сурьма

Сурьма не считается жизненно необходимым металлом, но известно, что ее растворимые формы активно извлекаются растениями из почвы. Так, содержание сурьмы в тканях деревьев и кустарников, которые растут в районах рудной минерализации, составляет 7–50 мг/кг сухой массы, при этом ее среднее содержание в наземных частях растений оценивается в 0,06 мг/кг сухой массы.

По своему поведению в растительном организме сурьма подобна мышьяку: она взаимодействует с тиоловыми группами белков и, возможно, участвует в некоторых ферментативных реакциях как конкурент жизненно важных метаболитов.

В съедобных растениях концентрация сурьмы колеблется в пределах 0,02–4,30 мкг/кг сырой массы, причем самые высокие уровни характерны для капусты, а самые низкие – для яблок.

Содержание сурьмы в зерне кукурузы и клубнях картофеля не превышает 2 мкг/кг сухой массы, а в травах достигает 29 мкг/кг.

Концентрация сурьмы в корневой системе ячменя и льна равняется соответственно 122 и 167 мкг/кг сухой массы, что значительно выше содержания в листьях, где она составляет 10 и 27 мкг/кг сухой массы. В корневой системе некоторых растений, растущих на торфяных почвах, содержание сурьмы в несколько раз ниже, тогда как в листьях оно близко к показателям, приведенным выше.

Данные о фитотоксичности сурьмы отсутствуют; однако в растениях, которые растут на почвах, загрязненных промышленными выбросами или осадком сточных вод, ее содержание может быть очень высоким [26].

## Цинк

Цинк – микроэлемент, жизненно необходимый для всех живых организмов, в т.ч. и для растений. Его физиологическая роль заключается в активации многих ферментативных реакций, – он является кофактором более 300 ферментов. Цинк участвует в образовании предшественников хлорофилла, входит в состав 40 ферментов, влияет на репродуктивные процессы, метаболизм углеводов, фосфатов и протеинов, образование ауксинов, ДНК, рибосом. Путем участия в поддержании целостности биологических мембран отвечает за устойчивость растений к патогенам. Цинк повышает жаро-, засухо- и морозоустойчивость культур путем стабилизации их дыхания, а также способствует утилизации фосфора.

Дефицит цинка считается наиболее распространенным среди микроэлементов у сельскохозяйственных культур в масштабах всего мира. Если учитывать, что около трети населения планеты страдает от недостатка этого элемента в питании, то очень важно создать условия, при которых цинк в продуктах растительного происхождения мог бы восполнять этот дефицит.

При недостатке цинка в почве окраска листьев растений становится желто-зеленой, затем они покрываются бурыми пятнами и отмирают. Молодые листья замедляются в росте, они формируются маленького размера, происходит их деформация: они приобретают асимметричную форму, часто имеют волнообразные края. Кроме того, симптомы дефицита цинка определяют по таким внешним признакам как низкорослость растений по причине задержки верхушечного роста (укорочение высоты междоузлий), хлороз листьев между жилками, появление мелких коричневых пятен на верхних листьях и скручивание их.

Наиболее чувствительны к дефициту цинка такие сельскохозяйственные культуры как кукуруза, рис, лен, картофель, гречиха, свекла, клевер. По сравнению с ними зерновые не столь

зависимы от этого микроэлемента. Но, учитывая, что почти половина мировых площадей, занятых зерновыми культурами, имеют недостаточное количество доступного цинка, злаки не могут получить этот микроэлемент в достаточном количестве. В свою очередь, это приводит к потере урожайности [12].

### **Кадмий**

Кадмий поступает в растения, в основном, за счет почвы. Значительная доля кадмия, попадающего в почву, связывается с почвенными химическими комплексами, усваиваемыми растениями. В процессах образования кадмийорганических соединений участвует и почвенная микрофлора. В отличие от других токсических элементов, кадмий легко поглощается корнями растений, поскольку находится в подвижных формах. Кадмий наиболее подвижен в кислых почвах при кислотности (рН), равной 4,5-5,5. Для растительного организма кадмий очень токсичен. Он легко всасывается из почвы через корневую систему, а также из атмосферы. Накапливается в большей степени в корнях и в меньшей - в стеблях, черешках и главных жилках листьев.

В присутствии ацетата кадмия ( $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) в высоких концентрациях рост и развитие однолетних злаков уже на начальных этапах онтогенеза прекращается. Закладки и формирования новых органов не происходит. Скорее всего, при воздействии таких высоких концентраций нарушается процесс избирательного поглощения ионов, поток токсичных ионов кадмия беспрепятственно поступает в растения, и механизмы детоксикации уже не могут справиться с ним. В результате останавливается деление клеток, наблюдается нарушение основных физиологических процессов, вследствие чего, очевидно, происходит перераспределение пластических и энергетических ресурсов в растении. Рост и развитие злаков прекращается и в дальнейшем наступает их гибель.

Проводятся исследования по влиянию различных уровней загрязнения почв кадмием на рост растений.

Выявлены различия в устойчивости растений к кадмию в зависимости от их видовой принадлежности. Рост чувствительных к кадмию растений (шпинат) обычно снижается по мере возрастания уровня этого металла в почве от 5 до 15 мкг/г, у устойчивых растений (томат) рост не ухудшается до концентрации 100 мкг/г. Неодинаково проходит и процесс накопления кадмия в тканях растений.

Возможность накопления кадмия в почве сельскохозяйственными культурами до фитотоксичного уровня невелика, однако при существующем уровне загрязнения почв имеется реальная опасность накопления кадмия в продовольственных культурах до уровней, представляющих опасность для здоровья человека.

Для растений, способных накапливать кадмий, эта опасность возникает при концентрации его в почвенном растворе 0,05 мкг/мл или при содержании в почве в количестве 5 мкг/г.

### **Висмут**

Среднее содержание висмута в высших растениях не превышает 0,02 мг/кг сухой массы, а в съедобных частях растений составляет 0,06 мг/кг сухой массы.

При поступлении в растительный организм висмут распределяется следующим образом: максимальное накопление свойственно корням, стебли содержат существенно меньшие количества, в листьях содержание вновь возрастает и уменьшается в цветках и плодах [17].

Считается, что висмут относительно легко усваивается корневой системой растений, но не задерживается в ней, передвигается по стеблю, не накапливаясь в проводящих тканях, и движется к листьям, где происходит фотосинтез. Существуют отдельные указания на участие висмута в регуляции фотосинтеза, однако окончательно этот факт не

доказан. Некоторые данные есть и относительно антибактериального действия висмута в растениях.

### **Олово**

Содержание олова в растениях колеблется в широких пределах, наибольшее количество содержится в семенах подсолнечника и гороха.

Растения неодинаково абсорбируют олово. Например, брусника и черника, собранные в лесу, расположенном даже в 25 км от автострад с большим движением, содержат около 40 мг олова на 1 кг ягод (норма – 2 мг/кг).

Листья, пожелтевшие не в сезон, говорят о накоплении в них олова и о вытеснении магния, так как потеря магния растениями вызывает хлороз.

В овощах концентрация олова невелика и обычно равна 1 мкг/г и ниже.

### **Ртуть**

Ртути в растительных организмах содержится около 0,000001%. Минимальное ее количество (0,01–0,02 мг/кг) накапливается в растениях, произрастающих на почвах с низкими концентрациями ртути (до 0,10 мг/кг), но по мере повышения концентрации в почве содержание ртути в надземных и корневых органах растений увеличивается до 0,018–3,0 мг/кг. В почвах большая часть ртути депонируется гуминовыми кислотами и гумином. Увеличение содержания гуминовых кислот в почве снижает количество ртути, усваиваемой растениями, за счет образования ртутьорганических комплексов. Под воздействием микроорганизмов такие комплексы могут разрушаться с образованием металлической ртути, которая, испаряясь, вновь поступает в атмосферу.

У высших растений тонкие корни в большей степени, чем крупные, накапливают ртуть и играют роль барьера. Ртуть, поступающая из атмосферы в виде паров, сорбируется и прочно

удерживается высшими споровыми (мхи) и хвойными растениями. Ртуть вызывает ингибирование клеточного дыхания, понижение ферментативной активности и др.

Органические соединения ртути используются в сельском хозяйстве в качестве фунгицидов, пестицидов. Для рекультивации земель, загрязненных ртутью, используют растения – концентраторы селена. Они способствуют «вытягиванию» ртути из более глубоких в верхние горизонты почвы и затем превращают ее в малорастворимый селенид ртути, не участвующий в биохимических процессах.

### **Молибден**

Содержание молибдена в растениях колеблется от 0,00001 до 0,001% (в пересчете на сухое вещество). Он накапливается преимущественно в молодых растущих органах (особенно богаты им семена растений), входит в состав ферментов, под действием которых происходит восстановление в клетках нитратного азота, играет большую роль в азотном обмене и синтезе белковых веществ, способствует усвоению азота, растворенного в воде, участвует в синтезе нуклеиновых кислот. Под влиянием молибдена в растениях увеличивается содержание углеводов, каротина и аскорбиновой кислоты, белковых веществ, хлорофилла и повышается интенсивность фотосинтеза [32].

При недостатке молибдена в растениях накапливается большое количество нитратов, образуются пятна на старых и средних по возрасту листьях, а их края закручиваются вверх, мелкие жилки теряют зеленую окраску, между жилками образуются ярко-желтые пятна. Молибден особенно важен для бобовых растений, т.к. концентрируется в клубеньках бобовых, способствуя их образованию.

Большие дозы молибдена весьма токсичны для растений. Избыток молибдена вызывает у томатов пятнистость, а у цветной капусты – нитевидность листьев.

Сверхконцентраторами молибдена являются: багульник болотный, горец птичий, плоды жостера слабительного, крапива двудомная, мята перечная [33].

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ПЕРВОЙ ГЛАВЕ**

В нужном количестве тяжелые металлы благоприятно влияют на растения, но переизбыток или недостаток их ведет к гибели растений. Наибольшее количество ионов тяжелых металлов содержится в почве и растениях, находящихся в непосредственной близости от источника загрязнения. По мере удаления от промышленных объектов, объектов топливно-энергетического комплекса и автомобильных дорог содержание ионов тяжелых металлов в окружающей среде уменьшается. Ионы тяжелых металлов влияют на рост и развитие растений. Растения растут медленнее, хуже развиваются, быстрее погибают.

Не рекомендуется собирать и употреблять в пищу растения и грибы, растущие вблизи с источниками загрязнения, так как происходит накопление тяжелых металлов из выхлопных газов автомобильного транспорта и выбросов предприятий черной и цветной металлургии, а так же топливно-энергетического комплекса, которые при попадании в организм человека способствуют ухудшению его здоровья.

Необходимо высаживать вдоль источников загрязнения растения, устойчивые к загрязнению окружающей среды для ограничения попадания вредных веществ выхлопных газов автомобилей в окружающую среду. Для этих целей подходят яблоня, липа мелколистная, клен платанолистный, берёза повислая, тополь черный.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Методы анализа, используемые в работе

Одним из методов, использованных для количественного определения тяжелых металлов, является фотометрический метод анализа в варианте градуировочного графика.

В фотометрическом анализе количество вещества определяется по интенсивности окраски или светопоглощению окрашенных соединений. Раствор или предмет кажутся окрашенными, если он по-разному пропускает или поглощает видимый свет различных длин волн. В видимой области цвет раствора обусловлен длиной волны излучения, не поглощенного этим раствором. Например, раствор, поглощающий излучение в синей части спектра ( $>475$  нм), окрашен в желтый цвет, т. е. синий цвет является дополнительным к окраске раствора.

Абсорбционная спектроскопия, особенно в видимой и УФ-областях – один из наиболее распространенных методов количественного анализа. Фотометрические методы используют для определения веществ с собственным поглощением (органические вещества с хромофорными группами, переходные металлы), а также для определения непоглощающих веществ.

При определении неорганических компонентов для получения окрашенных соединений чаще всего используют реакции образования (иногда – разрушения) комплексных соединений; значительно реже применяются реакции окисления-восстановления. Для фотометрического определения органических компонентов чаще всего используют реакции синтеза окрашенных соединений. Такие реакции называют фотометрическими.

Основные требования к реакциям сводятся к следующему: избирательное действие реагента, высокая скорость реакции, большое значение константы равновесия, постоянство состава и устойчивость окрашенных соединений во время проведения анализа. Важное значение в связи с этим имеют рН среды, время реакции, концентрации реагентов, температура.

Прежде чем приступить к выполнению фотометрического определения необходимо выбрать условия анализа:

- перевод анализируемого образца в раствор и отделение, в случае необходимости, мешающих компонентов;

- выбор фотометрической формы вещества и проведение химических реакций для получения окрашенного соединения (если определяемое вещество не обладает интенсивным собственным поглощением)

- установление области концентраций, в которой выполняется основной закон светопоглощения:

- измерение оптической плотности исследуемого раствора;

- расчет содержания вещества в анализируемой пробе и его метрологическая оценка.

В соответствии с законами Бугера и Ламберта – Бера градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации должен быть линейным и проходить через начало координат.

Готовят серию стандартных растворов различной концентрации и измеряют оптическую плотность в одинаковых условиях. Для повышения точности определения число точек на графике должно быть не меньше трех-четырех. Затем определяют оптическую плотность исследуемого раствора и по графику находят соответствующее ей значение концентрации.

Интервал концентраций стандартных растворов подбирают таким образом, чтобы концентрация исследуемого раствора соответствовала примерно середине этого интервала.

Метод является наиболее распространенным в фотометрии. Основные ограничения метода связаны с трудоемким процессом приготовления эталонных растворов и необходимостью учитывать влияние посторонних компонентов в исследуемом растворе. Чаще всего метод применяется для проведения серийных анализов [26].

Другим популярным методом, используемым при выполнении данной работы, явился титриметрический метод анализа в варианте комплексонометрии.

Комплексонометрия – метод количественного титриметрического анализа, основанный на образовании комплексных соединений ионов металлов с комплексонометрами.

Комплексонометрами называют органические соединения, молекулы которых содержат как кислотные, так и основные группы и потому способные образовывать с ионами металлов внутрикомплексные соединения.

Внутрикомплексные соединения образуются в тех случаях, когда ионы металла-комплексообразователя с одной стороны замещают активные ионы водорода кислотных функциональных групп, а с другой стороны образуют связь по донорно-акцепторному механизму за счет свободных орбиталей иона металла и атомов основных групп, имеющими неподеленные электронные пары.

При проведении комплексонометрического определения необходимо соблюдать определенные условия, важнейшим из которых является рН раствора. В сильно кислых растворах ( $\text{pH} < 3$ ) образуются малоустойчивые кислые комплексы. При повышении рН устойчивость образовавшихся комплексов возрастает, однако в сильно щелочных

средах  $pH > 10$  происходит образование малоустойчивых оксокомплексов или гидроксиды  $Me$ .

Из выше приведенных реакций следует, что образование комплексонов происходит с выделением кислоты, что приводит к увеличению  $pH$ .

Поэтому, как правило, титрование проводят в присутствии соответствующих буферных растворов поддерживающих  $pH$  на определенном уровне.

Титриметрическим (объемным) анализом называют количественный анализ, основанный на измерении объема раствора с точно известной концентрацией реактива, требуемого для реакции с данным количеством определяемого вещества.

Метод заключается в том, что к раствору определяемого вещества постепенно прибавляют раствор титранта известной концентрации.

Добавление титранта продолжается до тех пор, пока его количество не станет эквивалентным количеству реагирующего с ним определяемого вещества. Количественные определения в объемном анализе выполняются очень быстро. Время, требуемое для завершения определения объемным методом, измеряется минутами. Это позволяет без особой затраты труда проводить несколько последовательных и параллельных определений.

Концентрацию растворов в объемном анализе выражают обычно числом грамм-эквивалентов вещества в 1 л раствора. Это число называется молярной концентрацией эквивалента (МЭ) или молярностью раствора.

В объемном анализе всякий раствор с точно известной концентрацией называют титрованным, стандартным или рабочим раствором. Раствор определяемого вещества называется титруемым. Вещество, при помощи которого устанавливают точность концентрации титрованного раствора, называют установочным.

Зная концентрацию и объем стандартного раствора, израсходованного на реакцию с анализируемым раствором, можно вычислить содержание определяемого вещества в исследуемом растворе.

Кроме главного достоинства объемного анализа – быстроты определения, объемный анализ характеризуется и широкой возможностью использования различных типов химических реакций для определения. Объемные методы анализа основаны на применении реакций: нейтрализации, осаждения, комплексообразования и окисления - восстановления.

Эти реакции должны удовлетворять следующим требованиям:

1) вещества, вступающие в реакцию, должны реагировать в строго определенных количественных соотношениях (стехиометрических отношениях);

2) реакции, протекающие между определяемыми веществами и стандартными растворами, должны протекать быстро и практически до конца;

3) посторонние вещества, присутствующие в исследуемом продукте и переходящие вместе с основным определяемым компонентом в раствор, не должны мешать титрованию определяемого вещества;

4) точка эквивалентности должна фиксироваться быстро и точно;

5) реакции, по возможности, должны протекать при комнатной температуре [26].

## **2.2. Отбор проб и пробоподготовка к анализу**

Для выполнения количественного анализа содержания загрязнителей в почве отобраны образцы почв и литьев на территории Metallургического района г. Челябинск в зоне воздействия предприятий металлургической отрасли, а также с активно развитой

транспортной сферой. Отбор проб проводился в сентябре 2017 года. Для отбора выбраны три точки на территории Metallургического района г. Челябинска: точка №1 – парк им. О.И.Тищенко (ул.60 лет Октября, 11); точка №2 – прилегающая территория заводоуправления ОАО «ЧМК» (ул. 2-я Павелецкая, 14); точка №3 – ПАО «МЕЧЕЛ», центральная проходная (ул. 2-я Павелецкая, 32).

Программы исследования проб определяет цели и задачи проводимых работ с учётом санитарно – эпидемиологического состояния района, уровня и характера нагрузки. В первую очередь обследуются пробы территорий повышенного риска воздействия на здоровье человека. Отбор, транспортировка, хранение, подготовка к анализу и непосредственно сам анализ осуществляется в соответствии с нормативными документами.

При исследовании почв важным пунктом является отбор проб, который проводится в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02-84. Стандарт предназначен для контроля загрязнения почвы в техногенных районах [18].

Пробы почвы извлекают с помощью совковой лопаты глубиной примерно 20 сантиметров и складывают в мешочки из ткани. Отобранная почва весом 400-500 г освобождается от корней, растений и других различных инородных тел, рассыпается равномерным слоем на ровной поверхности и высушивается при комнатной температуре без доступа прямого солнечного света. Воздушно-сухая почва просеивается через сито с диаметром отверстий 1 мм, после чего упаковывается в пакеты из плотной бумаги.

Материалы и реактивы по ГОСТу 17.4.4.02-84.[18]

Лопаты, ножи почвенные, весы лабораторные общего назначения с предельной нагрузкой 200 и 1000 г., кюветы эмалированные, сита почвенные с сеткой 0,25; 0,5; 1; 3 мм, электроплитка, мешочки матерчатые, пакеты и пленка полиэтиленовые, пергамент, тампоны

ватно-марлевые стерильные, коробки картонные, кислота соляная, натрия гидроокись, спирт этиловый ректификационный технический, натрий хлористый, изотонический раствор с массовой долей 0,85%.

Отбор проб проводился с трех участков площадью 10 м<sup>2</sup>. Для отбора выбиралась территория с минимальной степенью антропогенного воздействия: отсутствие свалок мусора, минимальная степень вытаптывания, отсутствие стоянок машин, разливов масла, бензина и т.д. С выбранной площадки отбиралась одна проба почвы на глубине до 20 см.

Целью высушивания почвы является достижение постоянного состава, который может выполнять расчеты содержания исследуемого компонента на сухую почву. Кроме этого, освобождение от почвенной влаги позволяет замедлить деятельность почвенных микроорганизмов, которая может приводить к изменению химического состава и показателей почвы.

Целью измельчения почвы является придание ей единого гранулометрического состава и степени дисперсности, оптимальной для экстракции анализируемых компонентов. Измельчение проводили механическим путем перетиранием в ступках. Измельченная почва просеивалась через сита диаметром 1 мм.

Отбор проб листьев проводился на тех же трех точках, на которых проводился отбор проб почв. Пробы были отобраны в сухую солнечную погоду в утренние часы. Пробы листьев извлекают с поверхности земли и с деревьев путем собирания и складывают в мешочки из ткани. Отобранные листья раскладываются равномерным слоем на ровной поверхности и высушиваются при комнатной температуре без доступа прямого солнечного света. Сухие листья упаковываются в пакеты из плотной бумаги.

Целью высушивания листьев является освобождение от крахмала, белков, органических кислот и витаминов, а так же микроорганизмов,

деятельность которых может приводить к изменению химического состава и показателей листьев.

Для выполнения анализа исследуемые пробы почв и листьев высушивались воздушным путем. Навески проб измельчались и подвергались озолению с азотной кислотой с последующим разложением в муфельной печи при температуре 5000С в течении 6 часов. Исследуемые металлы извлекались из озоленных проб соляной кислотой. Целью данной операции является удаление из почвы и листьев органического вещества, которое не только придает окраску вытяжке, но и мешает экстракции за счет абсорбции металла на органической фракции.

### **ГЛАВА 3. СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И ЛИСТЬЯХ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ ТЕРРИТОРИИ ГОРОДА ЧЕЛЯБИНСКА**

Анализ представленных материалов показывает, что основными источниками загрязнения почв и растительности химическими элементами являются предприятия чёрной и цветной металлургии, теплоэнергетики и автотранспорт. К числу приоритетных тяжелых металлов, загрязняющих почву и листья, относятся свинец, медь, цинк, кобальт.

На территории Металлургического района расположены ОАО «ЧМК» (Мечел) и ОАО «Челябинский электролитно-цинковый завод» - предприятия, вносящие существенный вклад в формирование экологической среды города.

Отбор проб почв проводился в октябре 2017 г. Точки отбора проб выбраны с учетом пространственного расположения относительно источников эмиссии, а также степени антропогенного использования территорий.

Точка № 1 представляет собой Парк им О.И. Тищенко, является рекреационной зоной Металлургического района.

Точка № 2 является прилегающей территорией Челябинского металлургического комбината. Рядом с точкой отбора проб находится автобусная остановка, где сильно развита транспортная связь. Точка располагается в близости от источника загрязнения – ОАО «ЧМК». Роза ветров, которая преобладает в течении года в металлургическом районе города, направлена преимущественно от ПАО «Мечел» в направлении исследуемой точки отбора, то есть это может обеспечить высокую степень загрязнения.

Точка № 3 расположена в непосредственной близости от центральной проходной ПАО «Мечел» (ул. 2-я Павелецкая,32), т.е. в непосредственной близости от источника эмиссии. Несмотря на это, для данного участка не предполагается высокая степень загрязнения, так как аэрозольные и пылевые выбросы от предприятия могут воздушным переносом распространяться на достаточно большие расстояния, и на данном участке могут отсутствовать значительные выпадения тяжелого металла.

### **3.1. Содержание тяжелых металлов в исследуемых почвах**

Определение содержания тяжелых металлов проводилось из почвенной золы путем сжигания почвы с концентрированной азотной кислотой, с последующим выжиганием в отсутствие кислорода. Эта операция необходима, так как в почве присутствует органическое вещество, которое способно сорбировать на себе металлы, прочно связывая их и препятствуя переходу в экстракт. Кроме этого, органическое вещество придает вытяжке окраску, которая мешает дальнейшему определению металла. Нужно отметить, что данный метод является способом определения валового содержания металлов. С одной стороны, это дает более полную картину о загрязнении почвы металлами, но, с другой стороны, не позволяет определить подвижные формы металла.

При озолении почвы все формы металлов переходят в форму оксидов, которые нерастворимы в воде. Поэтому экстракция металла из золы выполняется при использовании кислоты или щелочи. В некоторых случаях это облегчает аналитический процесс. Например, определение меди и кобальта необходимо осуществлять в кислой среде, а кислотная экстракция не только обеспечивает нормальный переход меди в раствор, но и создает необходимые значения pH. Экстракция цинка и свинца

проводится концентрированным раствором щелочи. Применение данного реагента обусловлено присутствием в почвенной системе ряда других металлов, способных переходить в раствор вместе с цинком или свинцом и искажать результаты определения при использовании комплексометрического титрования. И цинк, и свинец являются амфотерными металлами, поэтому, экстракция щелочи позволяет переводить его в раствор в присутствии других металлов без растворения двух последних. При этом одновременно обеспечивается щелочная среда, необходимая для нормального селективного связывания ионов цинка и свинца трилоном Б.

Для определения меди в почвенной системе смешанную пробу после предварительной пробоподготовки и растворения провели через стадии фотометрического анализа с использованием диэтилдитиокарбаматного метода. Данные градуировочного графика приведены в приложении 5.

Полученные результаты исследования показали, что при исследовании проб не наблюдается превышение ПДК меди ни в одной из точек. На территории парка Тищенко почва ммедь в почве содержится в наименьшей степени. Наибольшая степень загрязнения характерна для почв центральной проходной ПАО «Мечел» (табл. 1).

Таблица 1

#### Содержание меди в исследуемых образцах почв

№ пробы	№1	№2	№3	ПДК
Содержание меди, мг/кг	4,5	5,02	6	55

Определение кобальта проводилось из кислотной вытяжки почвенной золы фотометрическим методом с использованием нитрозо-R-соли. Данные градуировочного графика приведены в приложении 6. Полученные результаты показывают, что исследуемые почвы парка Тищенко и прилегающей территории заводоуправления ЧМК не имеют

загрязнения по кобальту, в то время, как для проб, отобранных вблизи центральной проходной ПАО «Мечел» характерны незначительные (в 1,34 раза) превышения ПДК (табл. 2).

Таблица 2

**Содержание кобальта в исследуемых образцах почв**

№ пробы	№1	№2	№3	ПДК
Содержание кобальта, мг/кг	3,7	4,3	6,7	5

Анализ содержания цинка из щелочной вытяжки золы с использованием комплексометрического титрования трилоном Б показал, что все исследуемые почвы не характеризуются превышением ПДК по цинку. Наибольшая степень загрязнения характерна для почв, расположенных на территории центральной проходной ПАО «Мечел». Наименьшее содержание цинка наблюдается в районе парка Тищенко. Таким образом, повторяется картина загрязнения, проявляющаяся в предыдущем случае с медью (табл. 3)

Таблица 3

**Содержание цинка в исследуемых образцах почвы**

№ пробы	№1	№2	№3	ПДК
Содержание цинка, мг/кг	13,074	16,34	28,6	100

Полученные результаты анализа содержания свинца из вытяжки золы с использованием комплексометрического титрования трилоном Б показал, что содержание свинца в каждой из отобранных проб соответствует норме. Наименьшее содержание свинца в почве характерно для территории парка им. О.И. Тищенко. Наиболее загрязненной точкой является территория проходной ПАО «Мечел» (табл. 4)

### Содержание свинца в исследуемых образцах почвы

№ пробы	№1	№2	№3	ПДК
Содержание свинца, мг/кг	5,15	9,065	10,36	30

Таким образом, наивысшей степенью загрязнения тяжелыми металлами по полученным результатам характеризуются почвы, расположенные непосредственно близко к источнику эмиссии. Полученные результаты показывают, что наименьшая степень загрязнения металлами характерна для территории парка Тищенко. Точка 3, расположенная в непосредственной близости от ЧМК, характеризуется наибольшей степенью загрязнения. Для почв первой и второй точек отбора не выявлено превышения ПДК валового содержания металлов. Почвы, расположенные в непосредственной близости от источника эмиссии, характеризуются превышением ПДК по кобальту.

### 3.2. Содержание тяжелых металлов в листьях

Листья древесных растений могут выступать в качестве поглотителя тяжелых металлов. Опавшие листья, попадая на поверхность почвы и трансформируясь на ней, могут выступать в качестве вторичного источника загрязнения почв тяжелыми металлами. При этом, процесс высвобождения поллютантов может быть достаточно длительным и зависит от набора факторов, таких как температура, увлажнение почвы, скорость протекания биологических процессов и активность почвенной биоты. В связи с этим, проведен анализ количественного содержания определяемых тяжелых металлов в листьях древесных растений, отобранных на тех же участках, где осуществлялся отбор проб почв для анализа.

Видовой состав исследуемой листовой фитомассы (смесь листьев): берёза повислая (*Bétula péndula*), вяз гладкий (*Úlmus laévis*), тополь бальзамический (*Populus balsamifera*), ясень обыкновенный (*Fráxinus excélsior*).

Определение содержания тяжелых металлов проводилось из золы листьев путем сжигания листьев с концентрированной азотной кислотой, с последующим выжиганием в отсутствие кислорода. Эта операция необходима, так как в листьях присутствует крахмал, белки, органические кислоты и витамины, а так же микроорганизмы, деятельность которых может приводить к изменению химического состава и показателей листьев. Кроме этого, органическое вещество придает вытяжке окраску, которая мешает дальнейшему определению металла.

При озолении листьев все формы металлов переходят в форму оксидов, которые не растворяются в воде. Поэтому экстракция металла из золы выполняется при использовании кислоты или щелочи. Это облегчает аналитический процесс. Например, определение меди и кобальта осуществляется в кислой среде, а кислотная экстракция не только обеспечивает нормальный переход меди в раствор, но и создает необходимые значения рН. Экстракция цинка и свинца проводится концентрированным раствором щелочи. Применение данного реагента обусловлено присутствием в растительной системе ряда других металлов, способных переходить в раствор вместе с цинком или свинцом и исказить результаты определения при использовании комплексометрического титрования. Как цинк, так и свинец являются амфотерными металлами, следовательно, экстракция щелочи позволяет переводить его в раствор в присутствии других металлов без растворения двух последних. При этом одновременно обеспечивается щелочная среда, необходимая для нормального селективного связывания ионов цинка и свинца трилоном Б.

При определении кобальта наблюдается большое превышение нормы содержания кобальта в пробах листьев. В парке Тищенко норма превышена в 5 раз, несмотря на обильное количество растительности в этой зоне. На территории центральной проходной ОАО «ЧМК» средние значения превышены в 23,6 раз. (табл. 5)

Таблица 5

#### Содержание кобальта в исследуемых образцах листьев

№ пробы	№1	№2	№3	Литературные данные
Содержание кобальта, мг/кг	3	8,1	14,2	0,6

В пробах листьев не обнаружено превышение нормы содержания цинка. Согласно анализу, наиболее загрязненными являются листья, отобранные с территории центральной проходной ОАО «ЧМК», на втором месте по степени загрязнения стоят листья, отобранные с территории заводоуправления ОАО «ЧМК» и только потом листья парка им. О.И. Тищенко (табл. 6)

Таблица 6

#### Содержание цинка в исследуемых образцах листьев

№ пробы	№1	№2	№3	Норма
Содержание цинка, мг/кг	10,25	12,26	14,3	15

В пробах листьев загрязнение медью не наблюдается только на территории парка им. О.И. Тищенко. Для листьев территории, прилегающей к заводоуправлению ОАО «ЧМК», определено превышение меди в 4,5 раза, а для центральной проходной ОАО «ЧМК» – в 6,4 раза (табл. 7)

Таблица 7

**Содержание меди в исследуемых образцах листьев**

№ пробы	№1	№2	№3	Норма
Содержание меди, мг/кг	1,22	6,29	9,7	1,5

Проведенный анализ показывает, что содержание массы свинца в листьях снова выше нормы на всех трех точках отбора проб во множество раз. На территории парка им. О. И. Тищенко – в 10,3 раза, на территории центральной проходной ОАО «ЧМК» – в 20,7 раз, а на территории заводууправления ОАО «ЧМК» – в 18,1 раз (табл. 8)

Таблица 8

**Содержание свинца в исследуемых образцах листьев**

№ пробы	№1	№2	№3	Норма
Содержание свинца, мг/кг	51,5	90,65	103,6	5

Показано, что листья древесных растений на территории парка Тищенко характеризуются самой низкой степенью загрязнения металлами. В то же время, для всех образцов выявлено существенное загрязнение кобальтом свинцом. Содержание кобальта в 5 раз, а свинца – в 10 раз превышает средние значения на территории парка Тищенко. Аналогичные превышения для листьев точки 3 составляют в 23 раза по кобальту и в 20 раз по свинцу. Для листьев проб с точек № 2, 3, расположенных в непосредственной близости от источника эмиссии, наблюдается превышение среднего содержания по трем металлам: свинец, кобальт, медь. Таким образом, листья древесных растений активно накапливают тяжелые металлы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ

По результатам третьей главы можно сделать следующее заключение. Полученные результаты аналитических исследований показывают, что точка 3, расположенная в непосредственной близости от ЧМК, характеризуется наибольшей степенью загрязнения. Максимальное загрязнение характерно для участков, расположенных непосредственно близко к источнику загрязнения окружающей среды – центральная проходная ОАО «ЧМК». Минимальная степень загрязнения характерна для почв, находящихся на территории рекреационной зоны Metallургического района г. Челябинска с активно развитой древесной растительностью – в парке им. О.И. Тищенко.

Показано, что листья древесных растений также характеризуется высоким содержанием тяжелых металлов и может служить источником вторичного загрязнения почв, при этом характер загрязнения совпадает со степенью загрязнения почв.

## ВЫВОДЫ

1) Анализ литературного материала показал, что металлы поступают в окружающую среду как водным, так и воздушным путем от источников как естественного, так и антропогенного происхождения, а вследствие высокой устойчивости – активно накапливаются в почвах и растениях.

2) Почвы рекреационной территории парка Тищенко характеризуются наименьшей степенью загрязнения металлами, в то время, как наибольшее загрязнение характерно для почв защитной зоны ЧМК. Только для почв этой зоны выявлено превышение ПДК по кобальту.

3) Исследуемые образцы листьев древесных растений на всех территориях характеризуются повышенным содержанием тяжелых металлов. Наиболее загрязнены листья растений защитной зоны ЧМК.

4) Для всех исследуемых образцов листьев выявлено превышение средних значений по свинцу и кобальту (значительные на малом удалении от источника эмиссии), а вблизи предприятия – по меди.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Битюкова, В.Р. Принципы и методы комплексной оценки экологического состояния городской среды. Проблемы урбанизации на рубеже веков [Текст] / В.Р. Битюкова. – Смоленск: Ойкумена, 2002. – 328 с.
2. Давыдова, С.Л. Тяжелые металлы как суперэкоотоксиканты XXI века [Текст] / С.Л. Давыдов. – М.: Изд-во РУДН, 2002. – 140 с.
3. Дончева, А.В. Прогнозирование изменения природы горно-металлургическим производством [Текст] / А.В. Дончева, В.Н. Калуцков. – Вестн. Моск. ун-та Сер. География – 1976. – № 5. – С. 10-13.
4. Другов, Ю.С. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов: практическое руководство [Текст]/ Ю.С. Другов, А.А. Родин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 469 с.
5. Есенжолова, А.Ж. Биоиндикационный потенциал листьев древесных и кустарниковых растений г. Темиртау [Текст] / А.Ж. Есенжолова, М.С. Панин. // Вестник Томского гос. ун-та. Биология. – 2012. – № 3.(19). – С.160-168.
6. Иванова, Р.Р. Оценка состояния окружающей среды по содержанию тяжелых металлов в почве и растительности города [Текст] / Р.Р. Иванова // Научный журнал КубГАУ. – 2012. – № 81(07). – С. 1-10.
7. Зокиров, Р.С. Оценка аккумулирующей способности древесных растений в отношении тяжелых металлов в примагистральных зонах г. Худжанда [Электронный ресурс] / Р.С. Зокиров, О.А. Неверова // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5.

8. Илькун, Г.М. Загрязнители атмосферы и растения [Текст] / Г.М. Илькун. – Киев: Наукова думка, 1978. – 246с.
9. Калинин, Б.Д. Экологический контроль тяжёлых металлов в объектах окружающей среды [Текст] / Б.Д. Калинин // Экология и природопользование. – 2001. – № 5. – С. 32-34.
10. Коношина, С.Н. Накопление ионов тяжелых металлов в листовом опаде различных видов древесных растений на урбанизированных территориях [Текст] / С.Н. Коношина, Н.Л. Хилкова // Вестник ОрелГАУ. – 2015. – № 2(53). – С. 29-35.
11. Корягина, Н.В. Экологический мониторинг урбанизированных территорий [Текст] / Н.В. Корягина, А.Н. Поршакова. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 127с.
12. Котов, Ю.С. Эколого-токсикологическая оценка урбанизированных и сопредельных территорий [Текст] / Ю.С. Котов. – Казань: Казанский университет, 1990. – 146с.
13. Кретович, В. Л. Биохимия растений [Текст] / В.Л. Кретович. – М.: Высшая школа, 1980. – 445с.
14. Медведев, С.С. Физиология растений [Текст] / С.С. Медведев. – СПб: Изд-во СПбГУ, 2004. – 336 с.
15. Алексеев, Ю.В. ТМ в почвах и растениях [Текст] / Ю.В. Алексеев. – Л.: Агропромиздат, 1987. – 143 с.
16. Новиков, А.В. Исследование воздействия антропогенного загрязнения среды с помощью растительных тест-объектов [Текст] / А.В. Новиков, М.Ф. Козак, Ю.С. Чуйков, Е.В. Щепетова, Ю.Дубровин, Г. Екимова, А. Матвеева // Астраханский вестник экологического образования. – 2008. – №1-2. – С.24-31.
17. Орлов, Д.С. Экология и охрана биосфера при химическом загрязнении: учебное пособие для химико-технологических и биологически специализированных ВУЗов [Текст] / Д.С. Орлова. – М.: Высшая школа, 2002. – 334с.

18. Сайт Библиотеки гостов и нормативов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.ohranatruda.ru/ot\\_biblio/normativ/data\\_normativ/8/8936/](https://www.ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/8/8936/), свободный. – Загл. с экрана.
19. Сайт Яндекс. Карты [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://yandex.ru/maps/>, свободный. – Загл. с экрана.
20. Сайт ОАО «ЧМК» (Мечел) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mechel.ru/sector/steel/cmк>, свободный. – Загл. с экрана.
21. Скачкова, С.А. Эколого-экономические аспекты повышения качества среды урбанизированных территорий [Текст] / С.А. Скачкова. – Волгоград: ВГУ, 2002. – 150с.
22. Бокова, М.И., Биологические особенности растений и почвенные условия, определяющие переход тяжелых металлов в растения на техногенно-загрязненной территории [текст] / М.И. Бокова, А.Н. Ратников / Химия в сельском хоз-ве. – 1995. – №5. – С.15-17.
23. Строгонова, М.Н. Городские почвы: генезис, классификация, функции. Почва, город, экология [Текст] / М.Н. Строгонова, А.Д. Мягкова. – М.: Мир, 1997. – 188с.
24. Трифонова, Т.А. Эколого-геохимический анализ загрязнения ландшафтов [Текст] / Т.А. Трифонова, Л.А. Ширкина, Н.В. Селиванова. – Владимир: ООО «Владимир Полиграф», 2007. – 170с.
25. Федорец, Н.Г. Методика исследования почв урбанизированных территорий [Текст] / Н.Г. Федорец, М.В. Медведев. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2009. – 84 с.
26. Федоров, А.А. Экологическое состояние почв как одно из направлений аллелопатических исследований [Текст] / А.А. Федоров, И.Ш. Малогулова // Успехи современного естествознания. – 2013. – № 8. – С. 32-33.
27. Челябинская область. Атлас / под ред. проф. В.В. Латюшина. – Изд. 4-е, перераб. и доп. – Челябинск: АБРИС, 2012. – 32 с.

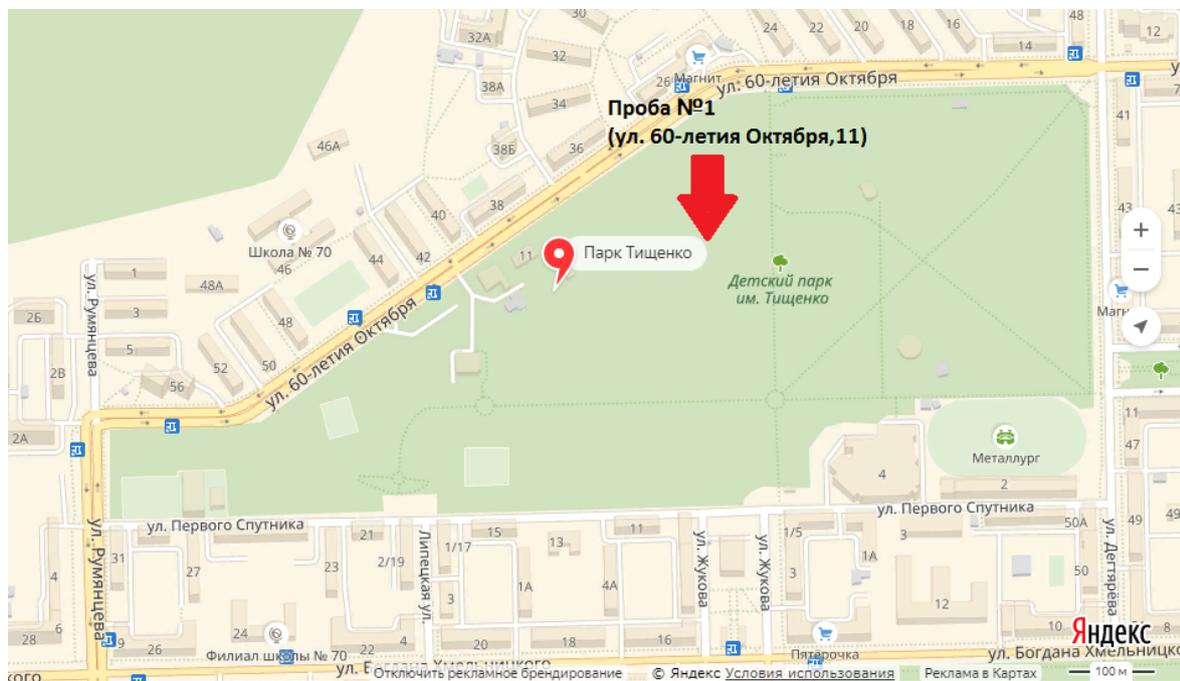
28. Ясовеев, М.Г. Экология урбанизированных территорий: учеб. пособие [Текст] / М. Г. Ясовеев, Н. Л. Стреха, Д. А. Пацыкайлик. – Минск: Новое знание: ИНФРА-М, 2015. – 292с.
29. Бокова, М.И. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах [Текст] / М.И. Бокова. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии, 2009. – 95 с.
30. Зырин, Н.Г. К вопросу о формах соединений меди, цинка, свинца в почвах и доступности их для растений [Текст] / Н.Г. Зырин. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – С. 324-350.
31. Кузнецов, А.В. Контроль техногенного загрязнения почв и растений / А.В.Кузнецов // Агрехимический вестник. – 1997. – № 5. – С. 7-9.
32. Бабьева, И.П. Изменение численности микроорганизмов в почвах при загрязнении тяжелыми металлами / С.В. Левин, И.С. Решетова // Тяжелые металлы в окружающей среде. – М.: МГУ, 1980. – С.115-120.
33. Виноградов, А.П. Основные закономерности в распределении микроэлементов между растениями и окружающей средой / А.П. Виноградов. – М.: Наука, 1985. – С. 7–20

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

## Приложение 1

Карта отбора проб [19]  
(Yandex maps, 2018)

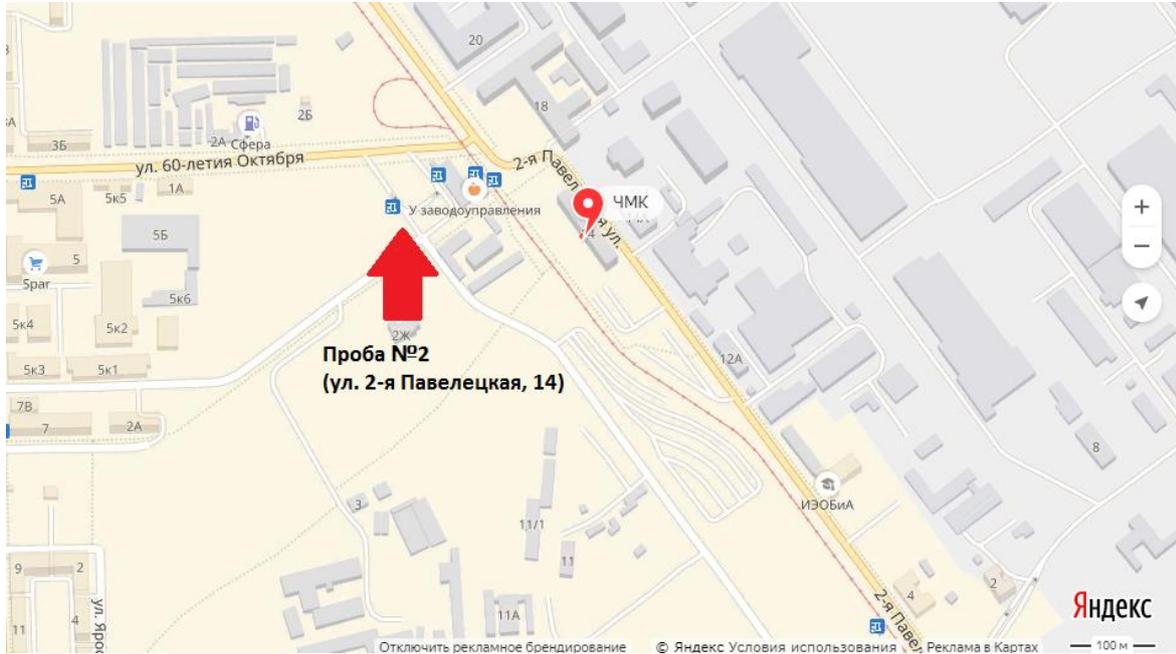
Масштаб 1:100 м



## Приложение 2

Карта отбора проб [19]  
(Yandex maps, 2018)

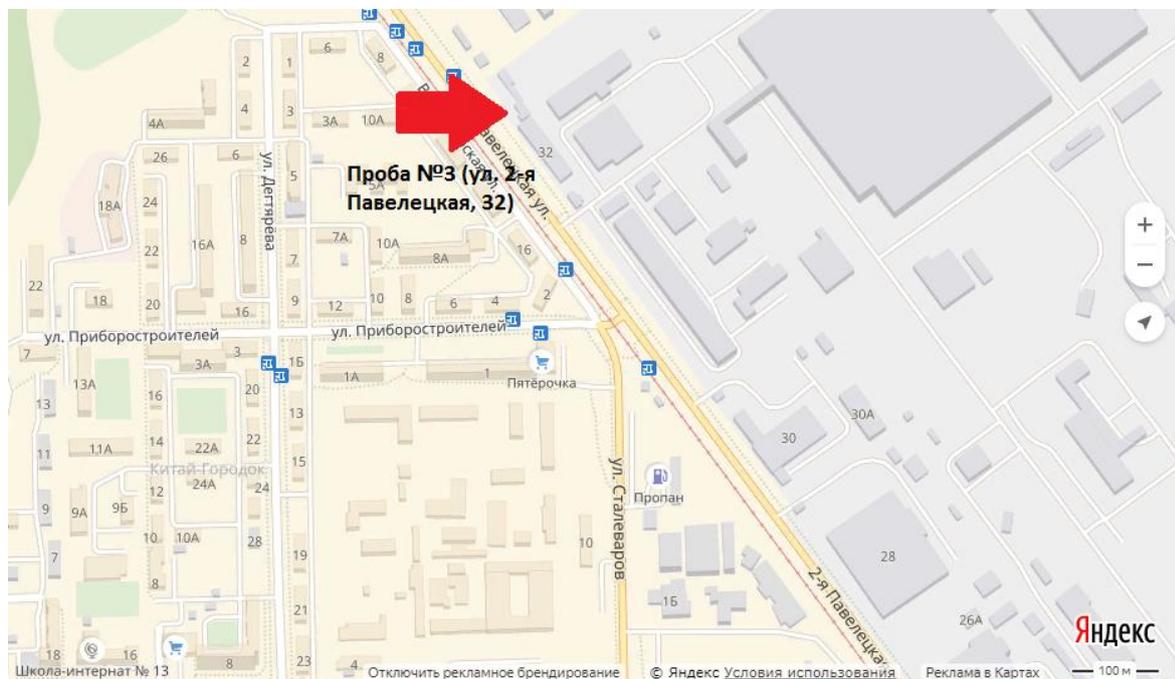
Масштаб 1:100 м



### Приложение 3

Карта отбора проб [19]  
(Yandex maps, 2018)

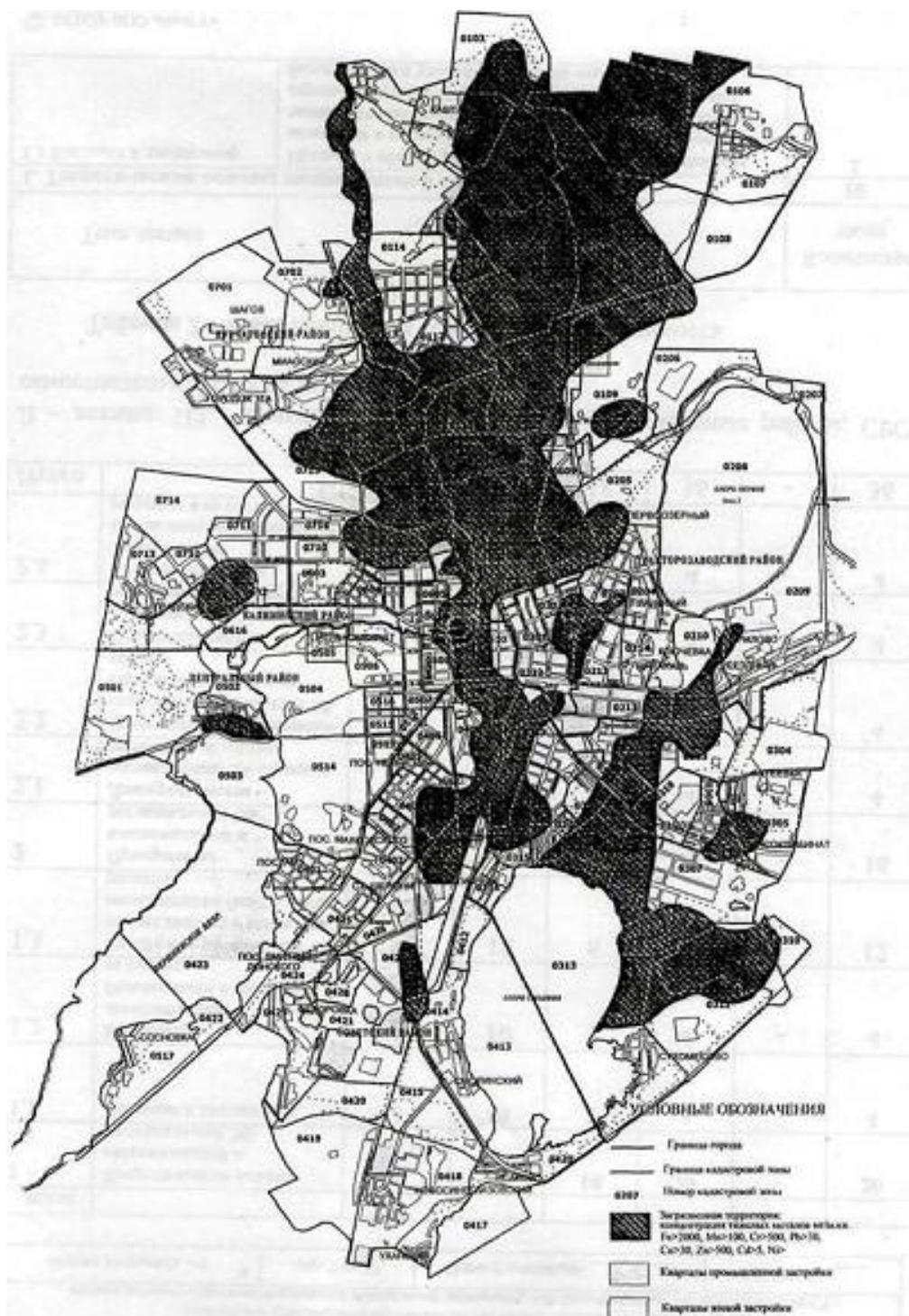
Масштаб 1:100 м



## Приложение 4

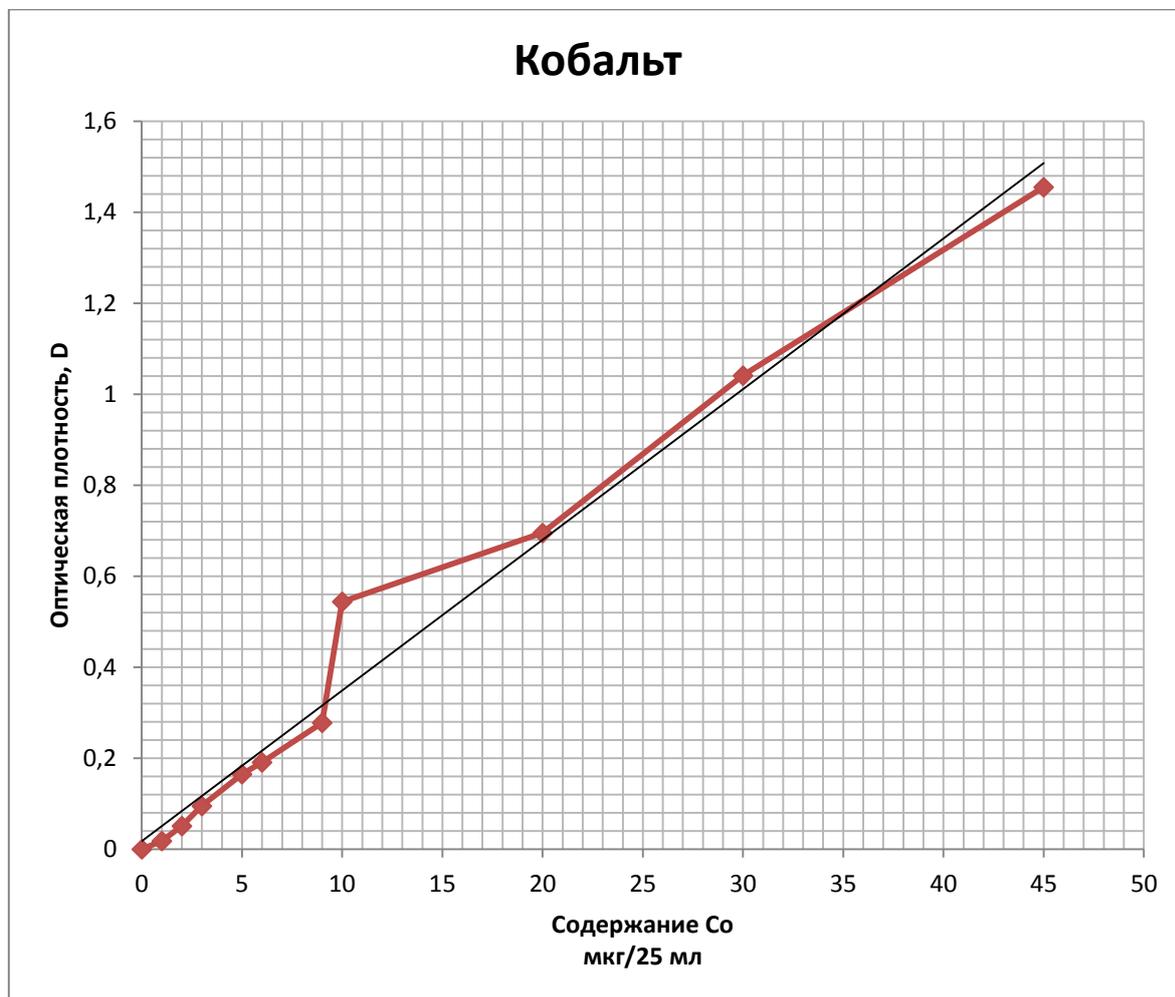
Карта промышленности г. Челябинск и Челябинской области [27]

(Атлас Челябинской области «Абрис» 2012)



## Приложение 5

График зависимости оптической плотности раствора от содержания кобальта



**Приложение 6**

График зависимости оптической плотности раствора от содержания меди

