

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



МИТРОФАНОВ ВИТАЛИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

ВЛИЯНИЕ АГРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЧВЫ НА НАКОПЛЕНИЕ
КАДМИЯ И РТУТИ ЗЛАКОВЫМИ КУЛЬТУРАМИ

Специальность: 06.01.04 – агрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата сельскохозяйственных наук

Научный руководитель:
кандидат биологических наук,
доцент Ефремова М.А.

Санкт-Петербург

2022

Содержание

Введение.....	4
ГЛАВА 1 Поведение кадмия и ртути в системе почва-растение.....	10
1.1 Химические свойства кадмия и ртути	10
1.1.1 Химические свойства кадмия.....	10
1.1.2 Химические свойства ртути.....	12
1.2 Источники поступления кадмия и ртути в агроландшафты.....	17
1.3 Содержание кадмия и ртути в почве.....	24
1.4 Факторы, влияющие на накопление кадмия и ртути растениями из почвы	32
1.5 Биохимическая роль кадмия и ртути и их воздействие на живые организмы.....	47
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	56
2.1 Мелкоделяночный полевой опыт по установлению влияния известкования почвы на накопление кадмия и ртути пшеницей яровой из дерново-подзолистой почвы.....	56
2.2 Вегетационный и лабораторный опыты по установлению динамики накопления кадмия и ртути злаковыми культурами.....	59
2.2.1 Вегетационный опыты по установлению динамики накопления кадмия и ртути овсом и пшеницей из техногенного почвогрунта со щелочной реакцией среды	60
2.2.2 Лабораторный опыт с водной культурой по установлению динамики накопления кадмия овсом и пшеницей.....	62
2.3 Вегетационный опыт по изучению зависимости накопления кадмия пшеницей от содержания фосфора в почве.....	63
2.4 Характеристики используемых в опытах злаковых культур.....	65
2.4.1 Биологические особенности пшеницы.....	65
2.4.2 Биологические особенности овса.....	69
ГЛАВА 3 НАКОПЛЕНИЕ КАДМИЯ И РТУТИ ЗЛАКОВЫМИ КУЛЬТУРАМИ ПРИ РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ ПРОИЗРОСТАНИЯ.....	73
3.1 Полевой опыт. Влияние известкования почвы на накопление кадмия и ртути пшеницей яровой из дерново-подзолистой почвы	73

3.1.1 Изменение физико-химических свойств почвы после известкования.....	73
3.1.2 Урожайность пшеницы в полевом опыте.....	75
3.2 Динамика накопления кадмия и ртути злаковыми культурами.....	80
3.2.1 Динамика накопления кадмия и ртути овсом и пшеницей из почвогрунта в вегетационном опыте.....	80
3.2.2 Динамика накопления кадмия овсом и пшеницей в опыте с водной культурой.....	88
3.3 Зависимость накопления кадмия пшеницей от содержания фосфора в дерново-подзолистой почве.....	95
Заключение.....	100
Рекомендации производству.....	102
Перспективы дальнейшей разработки темы.....	103
Список литературы.....	104
Приложения.....	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время за счет интенсивного использования почвенного плодородия, средств химизации и других научных достижений человек получает 98-99% продовольствия в результате хозяйственной деятельности [36]. По данным ВНИИ им. Д.Н. Прянишникова урожайность зерновых культур в Российской Федерации составляет 25 ц/га в среднем по стране и может быть значительно увеличена при применении минеральных удобрений [110]. В северо-западном регионе Российской Федерации широкое распространение получили дерново-подзолистые почвы, обладающие невысоким плодородием. Для увеличения плодородия этих почв эффективно внесение минеральных удобрений на фоне известкования почвы.

Однако уровень и состав агрохимических мероприятий влияет на физико-химические и биологические свойства почвы, изменяя скорость биогеохимических потоков макро- и микроэлементов, что в ряде случаев является причиной формирования неблагоприятной экологической обстановки. Изменение скорости миграции тяжелых металлов в системе почва-растение – одна из составляющих такого явления.

Тяжелые металлы в количествах, значительно превышающих фоновые, появляются в почве в результате её техногенного и агрогенного загрязнения. В нашей стране насчитывается около 100 тысяч опасных производств и объектов – источников техногенного загрязнения территории, из них приблизительно 3 тысячи химических [122]. Агрогенное загрязнение связано с внесением в почву удобрений, мелиорантов, средств химической защиты растений, содержащих в своем составе большой спектр токсичных химических элементов [19]. К наиболее опасным поллютантам относят кадмий и ртуть, подвижность которых в системе почва-растение резко различается, однако для обоих металлов отмечается возможность транслокации в культурные растения из почвы, сопровождающейся

хроническим накоплением токсикантов в организме человека [62]. В связи с этим изучение накопления кадмия и ртути растениями из дерново-подзолистой почвы, на которой интенсивно используются химические средства увеличения урожайности сельскохозяйственных культур, является актуальным.

Цель работы: изучить накопление кадмия и ртути злаковыми сельскохозяйственными культурами из дерново-подзолистой почвы, при изменении ее агрохимических свойств.

Для достижения намеченной цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить изменение физико-химических показателей дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы при проведении известкования.

2. Оценить показатели накопления кадмия в вегетативных и репродуктивных органах пшеницы при изменении кислотности дерново-подзолистой почвы.

3. Провести сравнительную оценку накопления кадмия и ртути яровой пшеницей из незагрязненной дерново-подзолистой почвы при изменении почвенной кислотности.

4. Исследовать динамику набора массы пшеницы и овса и динамику накопления кадмия и ртути злаковыми культурами при их выращивании на загрязненном техногенном почвенном грунте и на стандартном питательном растворе с использованием математической модели, основанной на логистической функции.

5. Сравнить удельные скорости накопления тяжелых металлов (кадмий, ртуть) и их максимальный вынос злаковыми культурами из минерального почвенного грунта с щелочной реакцией среды.

6. Сравнить коэффициенты накопления кадмия и ртути злаковыми культурами из кислой дерново-подзолистой почвы, минерального почвенного грунта с щелочной реакцией среды и стандартного питательного раствора.

7. Изучить накопление кадмия пшеницей из дерново-подзолистой почвы, загрязненной медью, при изменении содержания в ней фосфора.

Научная новизна. Впервые дан сопряженный анализ влияния известкования незагрязненной тяжелыми металлами дерново-подзолистой почвы на изменение её агрохимических показателей и накопление кадмия и ртути яровой пшеницей.

Впервые дана сравнительная оценка динамики накопления кадмия и ртути из почвы двумя злаковыми культурами при использовании математической модели миграции тяжелых металлов в системе почва-растение, основанной на логистической функции.

Впервые проведено сравнение удельной скорости выноса кадмия и ртути растениями овса и пшеницы, а также максимального выноса металлов злаковыми культурами из твердого почвенного субстрата и стандартного питательного раствора.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные в работе результаты отражают важные теоретические аспекты формирования показателей накопления кадмия и ртути злаковыми культурами (концентрации, коэффициентов накопления, выноса элемента) под влиянием агрохимических свойств почвы. Дан сравнительный анализ динамики накопления химических элементов-аналогов кадмия и ртути злаковыми растениями в течение их роста и развития. При использовании математической модели динамики накопления химических элементов из почвы были определены удельные скорости накопления кадмия и ртути злаковыми культурами, максимальный вынос элементов растениями. В модельных экспериментах с водной и почвенной культурами оценен вклад твердой фазы почвы в формирование показателей накопления кадмия овсом и пшеницей.

Практическая значимость работы заключается в установлении закономерностей накопления кадмия и ртути пшеницей и овсом из дерново-подзолистой почвы, которые могут быть полезны при разработке

экологических требований по возделыванию злаковых культур на загрязненных тяжелыми металлами почвах с низким естественным плодородием, где интенсивно используются мелиоранты и минеральные удобрения. Полученные данные могут быть востребованы при прогнозировании показателей накопления тяжелых металлов растениями из загрязненной почвы, а также для определения оптимальных путей рекультивации почвы, загрязненной кадмием и ртутью.

Методология и методы исследований. При решении задач были поставлены полевой, вегетационные и лабораторный опыты в соответствии с методикой агрохимических исследований. Физико-химические исследования почв и растений были проведены на кафедре почвоведения и агрохимии ФГБОУ ВО СПбГАУ в аккредитованной аналитической лаборатории университета по стандартным, аттестованным или общепринятым в агрохимии и почвоведении методикам. При выполнении работы использовались математическая модель, предложенная В.Ф. Дричко.

Достоверность полученных научных результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается строгим соблюдением методики агрохимических исследований: экспериментальных и химико-аналитических работ. Необходимый объем выборки данных обеспечен достаточным количеством повторностей опытов. Результаты исследований прошли статистическую обработку, подтвердившую их достоверность. Данные экспериментов обобщены и представлены в виде выводов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Известкование кислой дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы доломитовой мукой в дозе, составляющей 60% от полной дозы, вызывает достоверное снижение гидролитической кислотности почвы, изменение обменной кислотности от кислой к нейтральной, существенно снижает содержание подвижных соединений фосфора и достоверно увеличивает урожайность яровой пшеницы.

2. При снижении кислотности дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы снижается содержание кадмия в зерне и соломе яровой пшеницы, наблюдается устойчивая тенденция увеличения накопления ртути в соломе пшеницы.

3. Динамика выноса кадмия и ртути пшеницей и овсом из среды их произрастания (почвогрунт, питательный раствор) хорошо описывается логистической функцией. Удельная скорость выноса и максимальный вынос Cd злаковыми культурами из почвогрунта с щелочной реакцией среды выше, чем Hg.

4. Коэффициенты накопления Cd в растениях овса, выросших на почвогрунте со щелочной реакцией среды выше, чем в растениях пшеницы в 1,25 раза. Коэффициенты накопления Hg в злаковых культурах на два порядка ниже коэффициентов накопления Cd и существенно не различаются по видам растений.

5. Увеличение дозы двойного суперфосфата в 4 раза способствует снижению коэффициентов накопления Cd в пшенице из дерново-подзолистой почвы в 3,3 раза.

Апробация результатов работы. Основные результаты научно-классификационной работы докладывались и обсуждались на международном научном форуме "Новые материалы. Дни науки. Санкт-Петербург. 2015" (г. Санкт-Петербург, экспофорум, 2015), на международных научно-практических конференциях "Наука и образование как основа устойчивого развития агропромышленного комплекса" (г. Санкт-Петербург, 25-27 января 2018) "Роль молодых ученых в решении актуальных задач АПК" (Санкт-Петербург, 1-2 марта 2018)

Публикации автора. Основные результаты научно-квалификационной работы опубликованы в 10 печатных работах [42, 44, 45, 47, 49-54], в том числе 5 – в журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации [44, 47, 49, 50, 54].

Организация исследования и личный вклад соискателя. Научные исследования выполнялись в ФГБОУ ВО СПбГАУ на кафедре почвоведения и агрохимии имени Л.Н. Александровой согласно плану научно-исследовательских работ, утвержденных на 2015-2019 гг. Личное участие соискателя ученой степени в получении результатов, изложенных в диссертации, составляет около 75%. Автор самостоятельно проводил анализ литературы по теме, участвовал в обсуждении постановки цели и задач диссертации, лично участвовал в разработке схем опыта и их реализации на всех этапах: выбор опытного участка и первичный его анализ, закладка опыта, проведение агротехнических мероприятий, отбор почвенных и растительных образцов. Соискатель также проводил количественный химический анализ образцов на аналитическом оборудовании, собирал и обрабатывал данные экспериментальных и аналитических исследований, принимал активное участие в статистической обработке результатов, математическом моделировании динамики накопления тяжелых металлов растениями, теоретическом осмыслении полученных результатов, написании научных статей и представлении их на конференциях и форумах.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 128 страницах компьютерного текста. Состоит из введения, 3 глав, заключения, рекомендаций производству, перспектив дальнейшей разработки темы, списка цитируемой литературы, включающего 181 наименование, среди которых 124 отечественных и 57 иностранных авторов. Текстовая часть работы содержит 16 рисунка, 20 таблиц и 1 приложение.

Благодарности. Автор выражает признательность научному руководителю канд. биол. наук, доценту М.А. Ефремовой за методическое руководство, поддержку и всестороннюю помощь при проведении исследований.

Глава 1

ПОВЕДЕНИЕ КАДМИЯ И РТУТИ В СИСТЕМЕ ПОЧВА-РАСТЕНИЕ

1.1 Химические свойства кадмия и ртути

1.1.1 Химические свойства кадмия

Кадмий (латинское название Cadmium, обозначение Cd) — элемент с атомным номером 48 и атомной массой 112,41. В периодической системе химических элементов Дмитрия Ивановича Менделеева является элементом двенадцатой группы, пятого периода (в короткой форме периодической системы элементов — элемент является представителем побочной подгруппы II группы, обозначенной как ПВ).

Нативный Cd состоит из 8 изотопов, 6 из которых стабильны: ^{106}Cd (доля от всех изотопов Cd - 1,22 %), ^{108}Cd (0,88 %), ^{110}Cd (12,39 %), ^{111}Cd (12,75 %), ^{112}Cd (24,07 %), ^{114}Cd (28,85 %). Для 2 других естественных изотопов характерна слабая радиоактивность: ^{113}Cd (изотопная частота 12,22 %, бета-распад с периодом $1/2$ распада $7,7 \cdot 10^{15}$ лет) и ^{116}Cd (распространённость изотопа 7,49 %, 2-ой бета-распад с периодом $1/2$ распада $3,0 \cdot 10^{19}$ лет) [65].

В соединениях с другими элементами Cd всегда характеризуется валентностью 2 (конфигурация внешнего электронного слоя $4d^{10}5s^2$). Кадмий находится в одной группе в системе периодических элементов с Zn и Hg, занимая переходное место между ними, по этой причине ряд химических свойств этих элементов близок. Так оксиды и сульфиды этих металлов практически нерастворимы в воде. С углеродом Cd не взаимодействует и соединение (карбидов) не образует [120].

В отличие от Zn и Hg и других элементов данной группы для Cd является характерным умеренные ковалентные связи в химических соединениях и сильное сродство к -SH группам. Это ведёт к высокой растворимости данного элемента в жирах, аккумуляции в органическом веществе живых организмов и его отравляющем воздействии [115].

В сухом воздухе Cd стабилен, но при высокой влажности на поверхности металла медленно образуется тонкая пленка оксида кадмия (CdO), предохраняющая металл от окисления. При сильном нагревании кадмий сгорает, также превращаясь в CdO — кристаллический порошок от темно-бурого до светло-коричневого цвета ; при нагревании свыше 900°C CdO становится легколетуч, а при 1570°C полностью возгоняется. Пары Cd реагируют с парами H₂O с выделением H₂↑ [107]

Кислоты взаимодействуют с Cd с образованием солей этого металла. HNO₃ (азотная кислота) легко растворяет данный элемент, при этом выделяется NO (оксид азота) и образуется NO₃ (нитрат), который дает гидрат Cd(NO₃)₂•4H₂O. Из других кислот — HCl и разбавленной H₂SO₄ — Cd медленно вытесняет H, объясняется это тем, что в ряду напряжений Cd стоит дальше Zn, но впереди H. С растворами щелочей, в отличие от Zn, Cd не взаимодействует. Cd восстанавливает нитрат аммония NH₄NO₃ в концентрированных растворах до нитрита аммония NH₄NO₂. Выше температуры плавления кадмий соединяется с галогенами, образуя бесцветные соединения — галогениды Cd. При нагревании Cd взаимодействует с S, образуя сульфид CdS (от лимонно-желтого до оранжево-красного цвета), нерастворимый в H₂O и разбавленных кислотах. При сплавлении кадмия с P и As образуются соответственно фосфиды и арсениды составов Cd₃P₂ и CdAs₂, при соединении кадмия с сурьмой образуются антимониды Cd. С элементами H, N, C, Si и B кадмий не реагирует. Косвенными путями возможно получение легко разлагающихся при нагревании гидриды и нитриды кадмия (CdH₂ и Cd₃N₂) [120].

Растворы солей Cd имеют кислую реакцию вследствие их гидролиза, едкие щелочи осаждают из них белый гидроксид Cd(OH)₂. При действии сильно концентрированных растворов щелочей он превращается в гидроксокадматы, например Na₂[Cd(OH)₄] [120].

Как говорилось ранее Cd по своим свойствам близок к Zn и Hg, но отличается от них большей подвижностью в кислых средах и как следствие лучшей доступностью для растений [4].

1.1.2 Химические свойства ртути

Ртуть (от лат. Hydrargyrum, обозн. Hg) — элемент VI периода таблицы химических элементов Менделеева Д. И., с порядковым атомным номером 80, масса атома ртути – 200.59 г/моль, относящийся к подгруппе Zn, серебристо-белый жидкий металл. Помимо нейтральной конфигурации (Hg^0) для данного элемента характерны соединения, с валентной положительной степенью окисления Hg^{2+} , а также Hg^+ . В соединении Hg^+ оба атома двухвалентны и образуют связь по схеме – Hg – Hg–, где валентность каждого атома ртути затрачивается на связь с другим атомом. Однако при электролитической диссоциации данная группировка не разрушается, и в раствор переходит сложный ион Hg_2^{2+}

Соединения со степенью валентности Hg^{2+} в природной среде встречаются значительно чаще, чем с валентностью Hg^{1+} [31].

Природная ртуть состоит из стабильных изотопов ^{196}Hg (распространённость изотопа составляет 0,155 %), ^{198}Hg (10,04 %), ^{199}Hg (16,94 %), ^{200}Hg (23,14 %), ^{201}Hg (13,17 %), ^{202}Hg (29,74 %), ^{204}Hg (6,82 %). Известны также радиоактивные изотопы ртути с массовыми числами 185-195, 197, 203, 205, 206. Наиболее изученными являются изотопы: ^{193}Hg , ^{194}Hg , ^{197}Hg и ^{203}Hg , имеющие периоды полураспада соответственно 3,5 ч, 260 лет, 64,1 ч и 46,6 суток [28].

В соответствии с конфигурацией внешних электронов, при химических реакциях образуются катионы Hg^{2+} и Hg_2^+ (Hg_2Cl_2 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$). В приведенных примерах связь между атомами ртути неполярна $^+\text{Hg}—\text{Hg}^+$ и суммарное значение степени окисления равно +1. Химическая активность

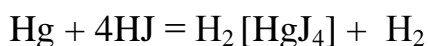
ртути невелика. Ртуть относится к числу довольно электроположительных металлов. В электрохимическом ряду напряжений металлов стоит после водорода, поэтому растворяется лишь в кислотах-окислителях, например азотной, уравнение реакции: $3\text{Hg} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

Ртуть характеризуется высоким потенциалом ионизации, а так же положительно высоким потенциалом окисления, при этом данный элемент имеет высокую химическую стабильность. Ртуть как и все благородные металлы не подвержена окислению в воздушной среде с низкой влажностью, однако при высокой температуре она окисляется кислородом. Данная реакция проходит при температуре 300—350° С, однако при температуре свыше 400° С происходит дальнейшее разложение соединений ртути.

Ртуть вступает в реакции с S, P, Se и другими неметаллами, галогенами. Hg может поглощать O₂ из воздуха и регенерировать кислород в чистом виде. [151].

Hg может растворяться в кислотах при нагревании: H₂SO₄ (конц), царской водке, а так-же в HNO₃ при охлаждении. В зависимости от соединения взятого в избытке — Hg или кислота, может образовывать соль 1 или 2-валентной Hg. С соляной кислотой в отсутствие воздуха и с разбавленной серной кислотой она не взаимодействует. При воздействии на Hg смеси соляной кислоты в атмосфере SO₂ газа ведёт к образованию H₂O, HgCl, HgS и окисульфида неопределенного состава. Hg может окисляться до HgO при взаимодействии с K₃[Fe(CN)₆], до Hg₂O при взаимодействии с перманганатом K, нитратом Na, Ag(NH₃)₂OH, NaAsO₂; и образовывать комплекс HgO • HgSO₄ — персульфатами щелочных металлов; до HgO • Hg(CN)₂ — KCNO.

Ртуть легко растворяется при действии иодистоводородной кислоты:



При использовании Hg в среде H₂O или других электролитов ртуть может переходить в фазу используемой среды посредством окисления ртути. По данным растворимость ртути в воде при отсутствии кислорода составляет

0,02 —0,03 мкг/мл при 30° С, 0,3 мкг/мл при 85° С и 0,6 мкг/мл при 100° С [154].

Растворимость ртути в H₂O при отсутствии O₂ при нормальных условиях составляет 6,1·10⁻⁵ г/л [92]. Растворимость Hg в H₂O зависит от pH среды растворов. При уровне pH 8, характерна наименьшая растворимость, однако с ростом кислотности или увеличением щелочности среды отличной от pH 8 растворимость ртути растёт. Данное явление происходит из-за амфотерности гидрата ртути. Hg растворяется в органических растворителях. Ионы Hg (II) бесцветны, их растворы поглощают свет в ультрафиолетовой части спектра

Ионы ртути двухвалентной с координационными числами 2 и 4 способны создавать большое количество комплексных соединений. При конфигурацию электронной оболочки атомов ртути d¹⁰, данный элемент способен образовывать комплексные соединения с координационными числами 8, 6, 5 и 3. Во всех вышеперечисленных соединениях связь данного элемента с лигандами будет ковалентной, что характеризует её как достаточно прочную связь. Большую стабильность имеют комплексы образованные с лигандами, содержащими атомы галогенов, С, N, Р и S [71].

Ртуть так же вступает во взаимодействие и непосредственно реагирует напрямую с Cl, I, F, Br и другими галогенами, S, Se, Р, а так же иными неметаллами. Практическую значимость получили такие соединения ртути как HgI₂, Hg₂Cl₂ и HgCl₂. При прямом взаимодействии элементарной ртути с элементарной серой образуется сульфид ртути HgS – одно из самых часто встречаемых в естественной среде соединений данного элемента, в этой форме ведётся добыча подавляющего большинства залежей данного металла. HgS существует в двух модификациях: α-HgS имеет красный цвет и тригональную сингонию кристаллической решетки, при нагревании данного соединения выше температуры в 345 °С оно переходит во вторую модификацию – β-HgS имеющую чёрный цвет (чёрный сульфид ртути). В

естественной среде α -модификация встречается в виде руды ртутного минерала киновари, а β -модификация в виде минерала метациннабарит.

Из других видов соединений данного металла широко известны такие, как $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ тривиальное название - гремучая ртуть, формы соединения ртути с нитратами, сульфатами и сульфитами (эмпирические формулы: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgSO_3 и HgSO_4 , соответственно), йодиды ртути и другие ее соединения. При взаимодействии солей этого металла и жидкого аммиака происходит образование комплексных соединений, таких как белый плавкий/неплавкий преципитат посредством образования координационных связей с аммиаком (эмпирические формулы протекания реакции и полученных соединений: $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 = [\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]$ и $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$).

Среди большого числа органических соединений содержащих в своём составе ртуть связанную с атомами углерода, подразделяют 2 основных группы:

1) Соединения, в состав которых входит 1-замещенный СН радикал (ион $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$ метил-ртуть) – алкилртутные соединения (CH_3 (метил-) и диметил- Hg). Такие соединения могут образовываться в естественных условиях. При этом связь углерода с атомами ртути очень сильна и они имеют высокую химическую стабильность. Данная связь не разрушается химически слабыми кислотами или основаниями, а так-же водными растворами. По силе отрицательного и токсического воздействия на живые организмы наиболее негативное и отравляющее действие из металл-органических соединений этого металла оказывают именно алкилртутная группа соединения имеющие короткую углеродную цепочку. В первую очередь к ним относятся метилртуть [112].

2) Другая группа соединений, как правило искусственного происхождения, это арилртутные соединения, которые отличаются от алкилртутных, тем что в их состав входят радикалы ароматических углеводородов;

Hg как металл может образовывать сплавы с другими металлами; Все сплавы ртути имеют специфическое, свойственное только для данной группы соединений, название - амальгамы. К таким металлам относятся: натрий, калий, серебро, золото, медь, цинк, кадмий, олово, свинец, медь. Под действием электрических разрядов на смесь инертных газов образуются соединения Hg-He, Hg-Ne, Hg-Ar, Hg-Kr, Hg-Xe, в которых ртуть связана с указанными газами вандерваальсовыми силами. При естественных температурных условиях воздух низкой степени влажности и O₂ не взаимодействуют с ртутью, но при повышении влажности воздуха поверхность данного металла покрывается серым слоем окиси и становится матовой. С O₂ ртуть может образовывать 2 соединения - это красная окись HgO или черная закись Hg₂O. Hg₂O появляется на поверхности ртути в виде черной пленки при действии озона. HgO образуется при нагревании ртути на воздухе, а также при осторожном нагревании нитратов: Hg(NO₃)₂ или Hg₂(NO₃)₂. При смешивании данного металла с S в виде порошка, Se или Te и дальнейшем физическом перемешивании и истирании полученной смеси образуются соединения черного цвета ртути с вышеперечисленными элементами: HgS, HgSe, HgTe. Азот, фосфор, углерод, кремний и бор непосредственно не взаимодействуют с ртутью. С хлором и йодом ртуть соединяется при нагревании, образуя почти недиссоциирующие, в большинстве случаев ядовитые соединения. Соляная кислота во влажной среде слабо реагирует с Hg при температуре около 20 С, при этом синтезируется соединение ртути Hg₂Cl₂. Данный металл может взаимодействовать с газообразными соединениями, такими как HBr, HI, и CCl₄ [28].

Ртуть легко восстанавливает хлорид и перхлорат трехвалентного железа в растворах. Известны соли окисной ртути цианистой и роданистой кислот, а также ртутная соль гремучей кислоты Hg(ONC)₂, так называемая гремучая ртуть. При действии аммиака на соли ртути образуются

многочисленные комплексные соединения, например такие как $\text{HgCl}\cdot 2\text{NH}_3$; HgNH_2Cl [94].

1.2 Источники поступления кадмия и ртути в агроландшафты

В условиях бурной индустриализации, развитием энергетики и транспортных систем, интенсивной горнодобывающей деятельности, возрастающих темпах химизации и интенсификации сельскохозяйственного производства всё более актуальными становятся проблемы загрязнения биосферы химическими и техногенными поллютантами, наиболее подвержены такому воздействию почвы и растения. В 21 веке к одному из самых опасных видов загрязнения относят загрязнение тяжелыми металлами, многие из которых относятся к первому классу опасности, так например, к ним относятся кадмий и ртуть. Их миграция как в среде их распространения, так и по пищевым цепям, а так-же перераспределение в биосфере зависят от целого ряда факторов различного генеза как природного, так и антропогенного характера [39].

Для понимания процессов миграции и аккумуляции тяжелых металлов важно учитывать и разграничивать источники их поступления в окружающую среду. В самом общем плане выделяют естественные (природные) и антропогенные источники поступления ТМ [1, 2, 58, 61].

К естественным источниками ТМ в процессах их эмиссии в биосферу относят [85, 165, 166]: природные «сезонные» возгорания лесов и прочие виды естественных пожаров, гидротермальное жидкостное испарение из морей и океанов, биогенные процессы живых организмов в результате их жизнедеятельности, дефляция почв и ветровая эрозия горных пород, источники внеземного происхождения, латеральные и терминальные извержения эндогенного происхождения в результате вулканической деятельности и движения тектонических плит и прочие.

Одним из основных источников перечисленных выше делающий значительный вклад в естественные поступления Hg в атмосферу является транспирация растительных организмов и дегазация почв [81]. Среднегодовая эмиссия солей ТМ в следствии транспирации составляет 1200-1400 тонн [16]. В процессе размножения растений с пылью и спорами в окружающую среду поступает Cd порядка 0,01-0,5 мкг/г Cd [16].

Микробиологическая деятельность по метилирование из среды их обитания (почв и поверхности водоемов) ТМ так-же вносит весомый вклад в поступление тяжелых металлов в атмосферу и приводит к образованию летучих органических соединений тяжелых металлов [148, 16]. Метилирование является характерным явлением для таких ТМ как ртуть, мышьяк, олово, свинец и селен [129].

Количество эмитирующих в биосферу ТМ как естественные полюантов имеет тесную связь антропогенным внешним уровнем загрязнения, ведь чем больше ТМ поглощается растениями, тем больше их эмиссия при транспирации. Значимость эмиссии ТМ естественного происхождения в валовое количество поступления ТМ зависит от уровня индустриализации региона.

Вулканической деятельности и сопутствующие ей латеральные и терминальные извержения эндогенного происхождения несут следующий по своей роли вклад в естественные источники эмиссии ТМ в окружающую среду и составляют около половины всего поступления Cd природного характера [153, 165].

За счет земной пыли в окружающую среду поступает десятая часть от всей естественной эмиссии Hg и Se. Возгорания лесных массивов и жидкостное испарение гидротермального характера из акваторий водных объектов как естественных источников эмиссии ТМ в биосферу значительно ниже [124]. Специфическим природным фактором так же является осаждение Hg и Cd в Арктике [166].

В основном, по месту локализации, аккумуляция ТМ на планете происходит в верхней мантии, в горных породах базальтов и гранитов [66], поэтому нативным источником ТМ для верхних слоёв земной коры и почвы являются коренные ГП на продуктах дефляции которых формируется почвенный покров [13, 61].

Степень насыщенности различных ГП ТМ неоднородна, однако в сравнении с другими входящими в её состав элементами концентрация ТМ в ГП незначительна, около 0,1-0,3 мкг/кг [5, 11].

Данные различия обусловлены минералогическим составом ГП, так как в них ТМ связаны с определенной группой минералов.

Cd в основном представлен в виде изоморфной примеси во многих минералах и во всех минералах группы Zn. Hg в основном присутствует в сульфидных минералах. Наиболее высокое её содержания (до 0,01 %) установлены в сульфидах меди, мышьяка, сурьмы (блёклые руды), антимонитах, сфалеритах и реальгарах. Так же высока концентрация ТМ в собственных и акцессорным минералах [11]. В процессе эрозии и гипергенеза коренных ГП ТМ в основном локализованы в продуктах дефляции ГП, в таком виде они мигрируют в биосфере дальше. Основными формами-носителями ТМ при этом становятся оксиды полупереходных элементов, гидроксиды и вторичные минералы, входящие в состав почвообразующих пород [27, 60]. Почвообразующие ГП разного гранулометрического состава по содержанию ТМ как правило значительно дифференцированы. Песчаные и супесчаные породы содержат наименьшее количество ТМ тогда как суглинистые и глинистые породы как правило содержат высокую концентрацию ТМ [78]. Из почвообразующих пород ТМ переходят в почвы в соответствии с закономерностями аккумуляции и миграции их в процессе дефляции в различных геохимических ландшафтах [91].

Кроме ГП, природными источниками ТМ для всех компонентов биосферы являются термальные воды и рассолы, космическая и метеоритная пыль, вулканическая деятельность [66].

Антропогенное поступление тяжелых металлов в биосферу связано как правило с различными индустриальными источниками. Основные из них это:

- добыча и обработка полиметаллических руд [61];
- металлургические предприятия [69, 82];
- электростанции на ископаемом топливе [82, 121, 163];
- сжигание ТБО и промышленных отходов [15, 20, 59];
- предприятия металлопроката [16, 21];
- авто-мототранспорт [33, 35, 143];
- химизация земледелия, пестициды, минеральные и органические удобрения, отходы птицеводства, животноводства [18-20].

Индустриальные источники поступления ТМ в биосферу вносят все больший вклад и нарушают естественный баланс распределения ТМ, это объясняется все возрастающими объемами промышленных выбросов и отходов. Установлено, что антропогенное загрязнение Cd превышает естественное его поступления в 8,8 раз [79].

Основные пути антропогенного поступления ТМ в биосферу и агроландшафты – это атмосферное поступление. При этом ведущую роль в такого рода эмиссию вносят ТЭЦ (27 %), металлургические предприятия в целом (25 %), автотранспорт (12-15%), деятельность по добыче нефти и нефтепереработка (16 %), промпредприятия по добыче и изготовлению строй материалов (8,5 %), химическое производство (1,5 %) [33].

В зависимости от типа ТМ отличаются и основные источники его поступления в атмосферу. Так основным источником кадмия является цветная металлургия; основным источником ртути - сжигание органического топлива, химическая промышленность и цветная металлургия.

Валовое количество выбрасываемых в атмосферу Европы Cd оценивается в 612 т, а Hg в 463 т [131].

Так в результате деятельности предприятий черной и цветной металлургии и металлопроката в окружающую среду эмитирует (тыс. т/год): Cu - не менее 154.7, Zn – 121.5, Cd - 87, Ni - 12, Co - 0.765, Mo - 1.5, Hg –

0.031. Механизированный авто и мото транспорт в т.ч. с/х производств отвечает за валовое среднегодовое поступление около 260 тыс. т Pb [83].

ТМ при этом в основном аккумулируется в зоне эмиссии т.е. непосредственно в зоне производств, мануфактур, горнодобывающих предприятий и др., формируя зоны так называемых «техногенных аномалий» имеющие радиальный характер, как правило 10-20 км в диаметре [101].

Среднегодовые выбросы Hg в атмосферу Европы из техногенных источников оценивается примерно в 3-6 т/год, а Cd 7,6 т/год (Таблица 1).

Так же одним из крупных отраслей вносящей значительный вклад в загрязнение биосферы ТМ является с/х и продовольственная деятельность в частности применение удобрений, пестицидов, фунгицидов, гербицидов и известкование. В удобрениях содержащих в своём составе N и K могут встречаться наибольшее количества примеси Mn, Cr, Ni, Zn, Ti — до 100-400 мг/кг, а также В — до 50-60 мг/кг. Но ключевой формой деятельности отвечающей за большую часть антропогенной эмиссии ТМ в сельском хозяйстве является добыча фосфорных руд и связанное с ней производство фосфорных удобрений [148, 169, 173].

Таблица 1. Глобальные выбросы тяжёлых металлов из антропогенных источников

Источник	Интенсивность выбросов, т/год		
	Pb	Cd	Hg
Сжигание органического топлива	2,7-18,4	0,2-1,1	0,7-3,5
Сжигание древесины	1,2-3,0	0,06-0,18	0,06-0,3
Металлургические процессы	31,1-83,8	2,7-8,2	0,05-0,2
Сжигание отходов	1,6-3,1	0,06-1,4	0,2-2,2
Усредненное значение	332	7,6	3,6
Диапазон колебаний	289-376	3,1-12,0	0,9-6,2

Фосфорные удобрения минерального происхождения включают в своём составе много примесей Cd. Концентрация данного ТМ в них зависит в первую очередь от исходного содержания Cd в фосфорных породах

используемых при производстве различных фосфорных удобрений. Так в осадочных породах она варьируется от 2 до 125 мг/кг. тогда как в вулканических породах содержание данного ТМ не превышает 5 мг/кг [167, 168, 150].

Среднегодовое поступление Hg в биосферу составляет примерно 5000-1000 тонн, из них только 1/3 (максимум 1/2) это источники природного происхождения, тогда как на техногенную эмиссию приходится до 2/3 от данного количества [158]. По данным ЮНЕП (ООН), суммарная глобальная эмиссия ртути в биосферу составляют 5000–8000 тонн ежегодно [122].

Однако если давать оценку только антропогенной эмиссии ТМ в атмосферу в сравнении с валовыми их запасами в литосфере, то основной загрязняющий элемент из числа ТМ будет Cd, далее идёт Pb>As>Zn>Ni>>Co>Se [82]. Практически вся эмиссия ТМ антропогенного характера очень значительна и её доля от валового количества составляет примерно 60%, а для некоторых ТМ, таких как Hg, V, As Pb, Cd она может достигать до 99%.

В промышленных районах эмиссия составляет 0,2-9 кг/км² Cd. Около металлургических комбинатов содержание Cd в почвах в 20-50 раз выше, чем в почвах крупных городов. Так как Cd содержится в дизельном топливе и высвобождается при его сгорании, содержание его в воздухе мегаполисов может достигать 15 мг/м³. В незагрязненном воздухе среднее содержание Cd составляет примерно 0,005 мкг/м³.

Около 80% техногенной эмиссии Cd связано с производством Cu, Pb, Zn и Cd. 45% валовой эмиссии Cd происходит при выплавке Cd из руд. Примерно 52% Cd попадает в биосферу при синтезе и переработке пластмасс [14].

Загрязнение атмосферы Cd происходит также и за счет авто-мото транспорта, поскольку резина ходовой части и ГСМ применяемые при эксплуатации автотранспорта содержат Cd.

Сигаретный дым также загрязняет биосферу Cd т.к. растения табака активно поглощает Cd из почвы во время роста и накапливает его в листьях в больших количествах. В одной пачке сигарет (около 25 г табака) содержится 30–50 мкг Cd. Валовое производство сигарет, составляет 5,7 млн. т в год; эмиссия Cd при его выкуривании составляет 6,8–14,2 т. При этом около 25% Cd от этого количества аккумулируется в организме курильщиков, а остальное с выдыхаемым дымом попадает в биосферу.

Ведущим антропогенным источником при загрязнении почв ТМ являются процессы по добыче и переработке Pb и Zn руд. Осаждение Cd с атмосферными осадками вблизи комбинатов по производству этих металлов может достигать 60-600 г/га в год [85].

Другой источник эмиссии - осадки сточных вод городской канализации, а так же сточные воды предприятий по добыче руд цветных металлов. Около 90% Cd, содержащегося в сточных водах, переходит в ил, который иногда используется как органическое удобрение [60].

Следующий источник - это минеральные удобрения. Содержание Cd в суперфосфате 7,2 мг/кг, фосфате калия – 0,471 мг/кг, в нитрате калия (селитре) - до 66 мкг. Закономерно, что при использовании этих удобрений в больших количествах, растёт риск перехода Cd в растительную продукцию, организм животных и человека [85].

По форме нахождения в удобрениях Cd как правило находится в подвижном состоянии, он легкодоступен с/х культурам. Этим объясняется незначительный рост концентрации его в почве при существенном увеличении концентрации Cd в с/х культурах. В течение года с фосфорными удобрениями в почву поступает Cd в 2-3 раза больше, чем потребляется растениями, поэтому ежегодный рост концентрации Cd в почвах за счет использования фосфорных удобрений составляет около 0,15%.

Таким образом, растения поглощают около 70% Cd из почвы и около 30% из воздуха, поэтому, основной источник Cd для живых организмов – растительная пища

При поступлении Cd в окружающую среду, он продолжает в ней циркулировать. Новые выбросы кадмия добавляются к уже содержащемуся в окружающей среде кадмию, что обусловлено биоаккумуляцией и закреплением кадмия в трофических цепях [75].

В почвенном покрове основные геохимические потоки ТМ связаны с металлургическим производством, а именно техногенной пылью (сверх 95 %) [86], до 75-85 % эмиссии связано с сухим осаждением ТМ, и около 15-25 % происходит в результате атмосферных осадков [101].

Помимо ТМ эмитирующих в почвы с воздушными потоками, значительная часть попадает в них в виде осадков сточных вод, в результате захоронения и деятельности полигонов с промышленными отходами и ТБО, а также в результате сельскохозяйственной деятельности с удобрениями, мелиорантами и пестицидами. [40, 58, 174]

1.3 Содержание кадмия и ртути в почве

Кадмий и ртуть являются следовыми элементами и их распространенность в ЗК крайне мала (для Cd это 0.5×10^{-4} %, а для Hg $0,45-0,83 \times 10^{-5}$ %). Распределение Cd в почве имеет тесную связь с распределением цинка, оба этих элемента имеют высокую подвижность, особенно при высокой кислотности почвенного раствора [10].

Кадмий часто выступает как примесь в металлургическом производстве и попадает в почвы в составе отходов-отвалов производства, образованных, при добыче и переработке цинковых Pb-Zn, Cu-Zn руд. Другой крупной отраслью эмитирующей кадмий в биосферу и почвы является автотранспорт, кадмий при этом попадает в окружающую среду в составе примесей продуктов сгорания содержащихся в ГСМ. Кадмий так же попадает в почвы и напрямую в составе фосфорных удобрений, пестицидов, мелиорантов и других средств химизации с/х. Однако основным источником эмитирующим

данный ТМ в почвы является металлургия, а именно добыча и переработка Zn руд.

В отрыве от антропогенного влияния главный фактор, отвечающий за концентрацию кадмия в почвах выступает почвообразующие породы [4]. Содержание данного ТМ в литосфере около 130 мкг/кг [147]. В различных типах почв содержание Cd неоднородно и составляет в тяжелых глинистых почвах и сланцах – 150 мкг/кг, а в легких почвах – 30 мкг/кг, в лессах и лессовидных суглинках – 80 мкг/кг. Содержание данного ТМ в осадочных и магматических породах не более 300 мкг/кг [4].

Содержание Hg в ЗК колеблется в широких пределах и составляет в среднем около 20-90 мкг/кг. Наибольшее количество данного элемента содержится в глинистых сланцах и в зависимости от содержания орг вещества количество ртути варьируется от 40 до 400 мкг/кг. Чем больше концентрация органического вещества, тем выше концентрация ртути, это справедливо и для содержания ртути в почвенных горизонтах [103, 143, 147].

Содержание Cd в почвах РФ неоднородно и сильно зависит от их географического расположения и типа почвы, так в в ДП почвах западной европейской части РФ содержание данного ТМ около 140 мкг/кг, в черноземах богатых органическим веществом около 240 мкг/кг, в почвах Западной Сибири кадмия содержится меньше всего около 70 мкг/кг [23].

В среднем же распределение Cd в почвах стран СНГ находится в очень широких пределах и составляет 70 и 1100 мкг/кг. Тогда как нативная концентрация данного ТМ в почвах мира, не превышает 500 мкг/кг [102].

Естественное содержание ртути в почвах очень трудно оценить из-за огромного вклада антропогенного эффекта в эмиссию данного металлом. Однако усреднённые среднемировые значения концентрации, для культурных почв оценивают среднюю концентрацию Hg не более 400 мкг/кг [147].

Наиболее высокой концентрацией отмечены в органических торфяных почвах Канады (400 мкг/кг), в культивируемых почвах используемых для

выращивания риса в Японии (350 мкг/кг) и аналогичных культурных почвах Вьетнама (300 мкг/кг). Так-же сравнительно высокая концентрация ртути наблюдается в органических (280 мкг/кг) и глинистых (130 мкг/кг) почвах США. Связь данного ТМ с органическими почвами вероятно обоснована сильным закреплением ртути в органическом веществе этих почв [166; 180].

В РФ находятся большие запасы Hg и по валовому содержанию месторождений Hg занимает 3 место в мире после Кыргызстана и Испании. Месторождения Hg образующимся на умеренных глубинах, часто с выходом на поверхность и относятся к низкотемпературным гидротермальным источникам. Глубинные месторождения Hg как правило представлены осадочными породами — песчаниками, известняками. По данным на 2001 год на территории РФ имеется 24 месторождения Hg. Всего 4 из них являются сравнительно крупными — Звездочка (3000 тыс. т), Чаган-Узунское (14000 т), Тамватнейское (14000 т), Западно-Палянское (10100 т). Валовые установленные запасы Hg в РФ на 2001 год оценивались в 45300 т [97].

Hg малоподвижна при выветривании и в основном встречается в трёх формах: Hg^0 , Hg^{2+} , Hg_2^+ [147]. В почве данный ТМ как правило легко связывается в виде комплексов, а так же в элементарной форме. Hg аккумулируется в почве в основном в форме органических комплексов обладающих низкой подвижностью.

При классификации Hg чаще всего подразделяют по форме связи в соединении на органическую и неорганическую формы. Применительно к биологическим системам, в основном подразделяют соединения органического типа, в которых данный ТМ вступает в связь с углеродом органического вещества с помощью ковалентных связей или образует комплексные соединения. Наибольшее значение по своему токсическому действию на живые организмы играют алкил-ртутные соединения с короткой цепью, которые образуют прочные связи с атомами S. Менее прочны связи возникают при взаимодействии ртути с галогенами, атомами N_2 и O_2 . При

взаимодействии ртутьорганических соединений и сильных кислот могут разрушать соединения ртути с углеродом. Благодаря высокому потенциалу ионизации элементарная ртуть имеет сильную устойчивость к окислению O_2 и кислотам.

Загрязнение почв Hg связано в основном с химическими производствами (в особенности Cl-щелочным), деятельностью предприятий производящих ТМ, а также с применением Hg -содержащих фунгицидов.

Как правило, все неорганические соединения Hg хорошо абсорбируются органическим веществом почв, однако отмечена и ограниченная сорбция глинистыми минералами. В дальнейшем в результате биогеохимических процессов ртутьорганически соединения в почве могут частично разрушаются или сорбироваться почвенными компонентами. Однако из-за низкой степени диссоциации эти соединения, как правило, обладают низкой сорбцией и сравнительно легко поглощаются корнями растениями с общим потоком питательных элементов из почвы. Ион CH_3Hg обладает большей доступностью для растений чем другие соединения ртути в том числе и органические [172, 176].

Для кадмия, в отличии от ртути локализация в верхних горизонтах почв не свойственна, для данного ТМ характерна миграция вниз по профилю, поэтому наличие кадмия в верхних горизонтах является одним из признаков загрязнения почв этим элементом. Однако миграция ТМ в почвах как правило ограничивается геохимическими барьерами [23]. Цинк и кадмий захватываются в основном сорбционными, кислотнo-щелочными, окислительно-восстановительными и карбонатными барьерами. Кадмий наиболее прочно закрепляется карбонатными барьерами, представленными карбонатсодержащими горизонтами. В полугидроморфных почвах большую роль в закреплении Cd отводят марганцевым микробарьерам, представленными в виде Fe-Mn-ортштейнов, в которых Mn содержится преимущественно в виде оксидов. Cd, так-же как и Zn, может аккумулироваться и гумусовыми кислотами. Распределение данного ТМ в

геоландшафте и почвенном профиле схоже с другими ТМ, в частности, с распределения Pb. Cd при этом удерживается в профиле почвы менее прочно, чем Pb [58].

Механизм конкурирующей адсорбции в тяжелых фракциях почв является одной из ключевых форм в закреплении Cd почвенными компонентами. Максимальная адсорбция Cd характерна для почв с нейтральной по уровню кислотности почвам, а также щелочным почвам с высокой ЕКО и высокой долей органических компонентов в своём составе. В лёгких по гранулометрическому составу почвах и обеднённых органическим веществом процессы миграции Cd идут более интенсивно [147, 178].

Почвы – это компонент среды обитания, который депонирует загрязнения, например, такие токсиканты, как тяжелые металлы. Восстановление почв от данного вида загрязнения представляет очень большую сложность ввиду высокой трудоёмкости данного процесса.

В естественных условиях ТМ сравнительно легко аккумулируются почвой и крайне медленно удаляются из неё в процессе выщелачивания, включения в пищевые цепочки почвенной микробиотой и растениями, в процессе эрозии различного генеза и дефляции. В зависимости от вида поллютанта продолжительность полуудаления ТМ из почвенного профиля сильно варьируется. Так, по литературным данным, для Cu он составляет 310-1500 лет, Zn 70-510 лет, Pb 740-5900 лет для, а для Cd 130-1100 лет. У Hg период полуудаления составляет примерно 250 лет. [147].

Основной источник региональной загрязнение связан с эмиссией ТМ в почвы в результате деятельности металлургических предприятий и иных промышленных производств, а так-же автотранспорта и происходит в промышленных районах мегаполисов и других крупных городах [143].

Формирующиеся при техногенном воздействии геохимические аномалии территориально совпадают с источниками воздействия. Загрязнение городских почв и почвогрунтов зависит от многих факторов, в работе Янина выделено несколько главных факторов: 1) эпидемиологической

значимостью загрязненной химическими веществами почвы; 2) ролью почвы как вторичного источника загрязнения приземного слоя атмосферного воздуха, природных вод, жилой и производственной среды; 3) возможностью опосредованного и непосредственного воздействия загрязненной почвы, обладающей повышенным токсическим потенциалом, на живые организмы и человека; 4) важностью почвы как универсального абсорбента и биологического нейтрализатора поллютантов, осуществляющего минерализацию многих органических веществ; 5) изменением буферной способности и снижением биоактивности почвы в условиях интенсивного загрязнения [123].

В почвах большая часть ртути депонируется, образуя комплексы с гуминовыми кислотами, представляющими собой сложную смесь природных высокомолекулярных ароматических соединений, образующихся при разложении отмерших растительных и пожнивных остатков. Рост в почве уровня органического вещества (и гуминовых кислот в частности) депонирует количество свободной ртути доступной растениям, тем самым снижая ее потребление последними. Данный процесс закрепления происходит за счет образования комплексных соединений данного ТМ с органической частью почвы. Однако в результате микробиологической деятельности эти соединения могут разрушаться, высвобождая элементарную ртуть, которая, испаряясь, вновь попадает в атмосферу.

До 70% поступающего в почву Cd связывается с ППК и доступны для поглощения растениями. В зависимости от, физических свойств почвы, её химического состава и формы поступающего Cd его превращения в почве завершаются в течение 1-2 суток. В итоге Cd накапливается в виде нерастворимых гидроксида и карбоната или в ионной форме в кислой среде. Однако образование гидроксида Cd начинается уже при pH 9, достигая максимума при pH 11, поэтому формирование $Cd(OH)_2$ наиболее характерно для почв засушливых регионов. Cd может накапливаться в почве и в виде

комплексных соединений. В процессах образования кадмиево-органических соединений участвует почвенная микрофлора.

В районах распространения высокого содержания Cd в почве устанавливается 20-30-кратное увеличение его содержания в вегетативных частях растений по сравнению с растениями на территориях с нативным содержанием Cd. Загрязнение почвы Cd является наиболее опасным экологическим явлением, так как он аккумулируется в растениях выше нормы даже на почвах со слабой категорией загрязнения. Для уменьшения отрицательного эффекта от Cd в почвах применяются методы, направленные на повышение pH и ЕКО (емкости катионного обмена) почв [83, 77].

Согласно действующим гигиеническим нормативам установленным в РФ был определён максимальный уровень концентрации поллютантов в почве, он называется ПДК (предельно-допустимая концентрация) и для ртути данное значение составляет 2,1 мг/кг с учетом его естественного содержания в почве. Для Cd согласно ГН ПДК не установлено, однако дан другой нормативный параметр концентрации данного элемента в почве, а именно ОДК (ориентировочно-допустимые концентрации), который зависит от механического состава почвы и уровня её кислотности. Так согласно ГН с учетом фоновых значений для суглинистых и глинистых почв с нейтральной реакцией среды ($pH_{KCl} > 5,5$) ОДК кадмия составляет 2,0 мг/кг, и 1,0 мг/кг для суглинистых и глинистых почв с кислой реакцией среды ($pH_{KCl} < 5,5$) [99].

В течение 20 лет геоэкологический центр РФ проводит мониторинг почв СПб [73]. Многолетними исследованиями доказано, что Hg является основным загрязнителем почв и грунтов Спб. Последовательность ТМ и металлоидов по степени их аккумуляции в отобранных образцах грунтов в среднем по Санкт-Петербургу имеет следующий вид: (Mn,P)3 - (Cr,Cu)5 - Cd6 - Pb7 - (Sn,Sb)8 -Hg13, в данном ряду число находящиеся справа от символа экотоксиканта показывает значение коэффициента концентрации [30].

В соответствии с полученными данными была составлена карта показывающая графическое распределение ртути на территории Спб схематическое изображение уровня загрязнения различных территорий города представлено на рисунке 1 и показывает концентрацию Hg выраженную в мг/кг, где красный цвет соответствует уровню загрязнения свыше ПДК согласно ГН РФ.

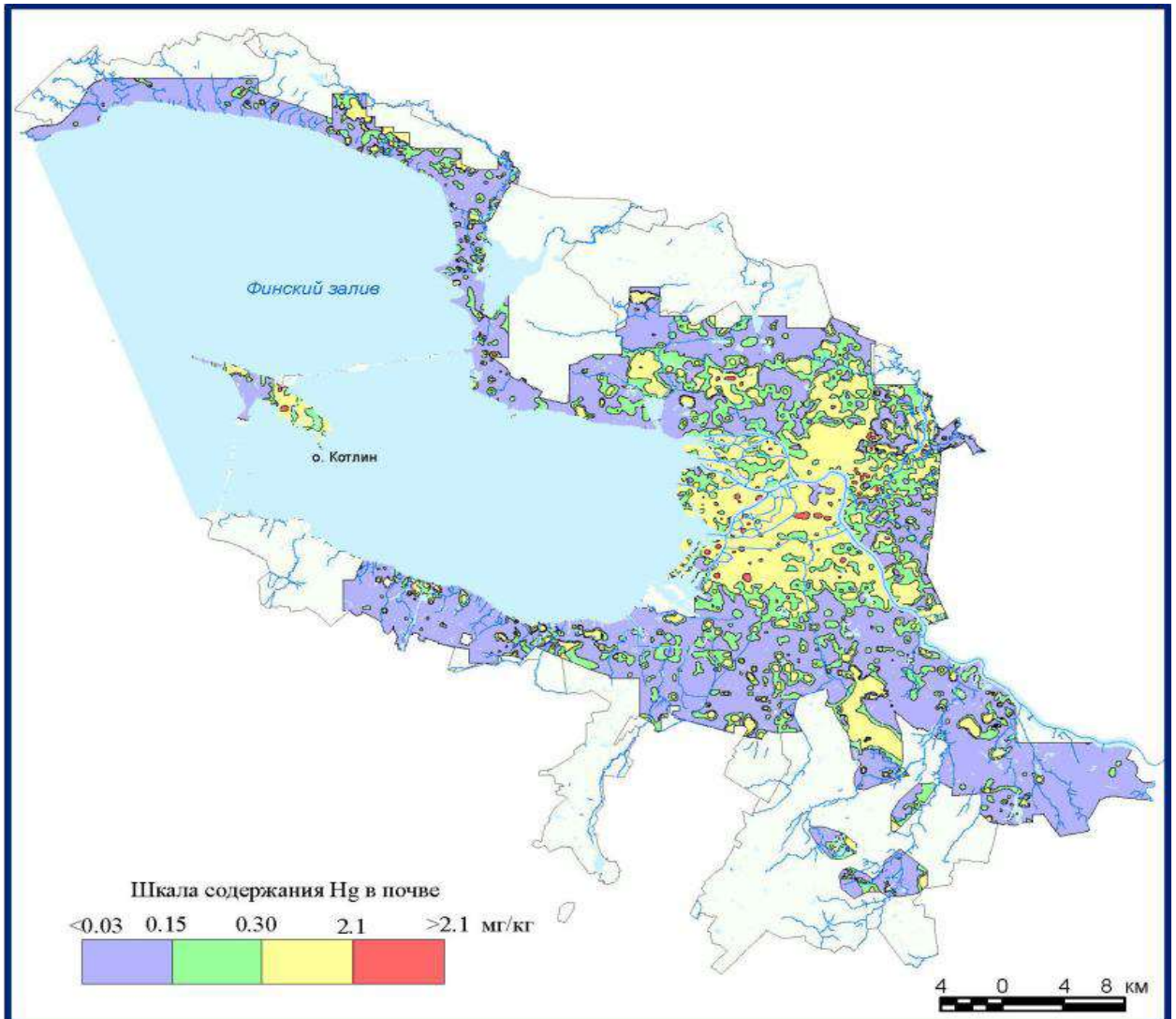


Рисунок 1. Содержания ртути в почвах и грунтах Санкт-Петербурга

Значения содержаний токсиканта в Петербурге варьирует от одной тысячной до 230 мг/кг, среднее значение содержания ртути составляя 0,33 мг/кг, это в 13 раз превышает фоновое значение характерное для всего региона, но является в раз меньше установленного в РФ ПДК для Hg [99].

В целом по СПб Нг образует устойчивые связи с Zn и Cu и в большей степени со Pb (корреляция 0,64) и Cd (корреляция 0,54). В промышленных условиях мегаполиса присутствие корреляции между данными ТМ свидетельствует о происхождении загрязнения из единого для всех перечисленных поллютантов источника. В таком случае снижении корреляции наоборот указывает на разнообразие источников эмиссии загрязнителя [30].

1.4 Факторы, влияющие на накопление кадмия и ртути растениями из почвы

Растения могут накапливать микроэлементы, особенно тяжелые металлы, в тканях или на их поверхности вследствие больших возможностей адаптации к изменениям химических свойств окружающей среды. Поэтому растения являются промежуточным резервуаром, через который микроэлементы переходят из почв, а частично из воды и воздуха в человека и животных. Растения могут выступать пассивным рецептором микроэлементов (захватывая пыль или поглощая корнями), но они обладают также способностью контролировать поступление или удаление некоторых элементов посредством соответствующих физиологических реакций [147].

Главный источник микроэлементов для растений — это их питательная среда, т. е. питательные растворы или почвы. Связь микроэлементов с компонентами почвы — один из наиболее важных факторов, определяющих их биологическую доступность. В целом растения легко поглощают формы микроэлементов, растворенные в почвенных растворах [157].

Химический состав растений отражает элементный состав почвенной среды. Однако на эту общую закономерность оказывают влияние многие факторы. Поэтому содержание тяжелых металлов в растениях очень изменчиво и на не загрязненных почвах колеблется в широких интервалах. В

условиях химических стрессов, вызванных избытком элементов, растения в ходе эволюции выработали механизмы, приводящие к устойчивости к нарушениям химического баланса в окружающей среде.

Главный путь поступления металлов в растения - это абсорбция корнями. Поэтому почвенная среда - основной источник элементов для растений, корневая система которых может поглощать тяжелые металлы активно (метаболически) и пассивно (неметаболически). Считается, что Cd и Hg не входит в число необходимых для растения элементов, однако они эффективно поглощаются как корневой системой, так и листьями. Кадмий поступает в корень растения в виде катиона Cd^{2+} . Некоторые исследователи утверждают, что металл может поступать в корень в составе растворимых органических комплексов. При этом отмечена корреляция между содержанием данного ТМ в растительном материале и во внешней среде носящая линейный характер.

Между содержанием ТМ в почвенном растворе и их адсорбцией корнями, как правило, существует линейная зависимость. Это подтверждает что не запас ТМ в почве, а их доступные (водорастворимые, подвижные) формы играют ключевую роль в потребление ТМ растениями. Исходя из этого положения вдется разработка методов определения подвижных ТМ путем применения селективных комплексообразователей и кислотной экстракции.

Несмотря на имеющуюся связь концентрации поллютанта в субстрате с абсорбцией его растением носящую характер функциональной зависимости, количественное выражение этой закономерности имеет весьма значительные различия в зависимости от конкретного вида адсорбируемого химического элемента. Например, в случае увеличения содержания Pb в субстрате рост его концентрации в растении имеет меньшие темпы чем например Cd. Условно по скорости усвоения ТМ растением от количественной концентрации его в субстрате можно составить следующую закономерность: $Cd > Zn > Cu > Pb$.

Как правило, скорость абсорбции элементов корнями растениями имеет положительную корреляцию с наличием их в почвенном растворе в усвояемых растением формах. На данную специфику абсорбции растением могут влиять следующие факторы, такие как:

- 1) стадия развития растения и его биологический вид,
- 2) механический и минералогический состав почвы,
- 3) реакция среды (рН почвенного раствора),
- 4) химический состав почвы,
- 5) применение минеральных и органических удобрений
- 6) содержание органических веществ в почве,
- 7) окислительно-восстановительный потенциал

Ключевым из данных факторов является содержание органического вещества в почве и рН почвенного раствора.

По результатам полученных экспериментальным путём данных [67], был построен график зависимости содержания Cd в растении при увеличении его содержания в почве и изменении ее кислотности (Рисунок 2).

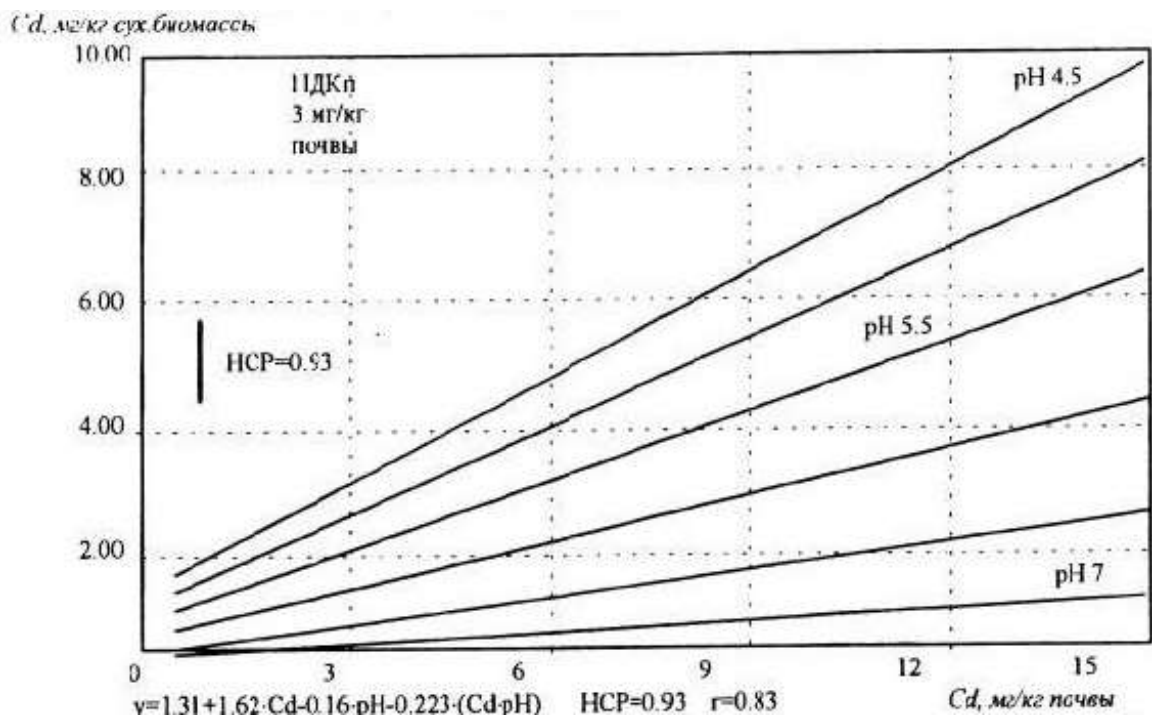


Рисунок 2. Зависимость содержания кадмия в корнеплодах свеклы от его концентрации в почве и кислотности почвы

Рост содержания в почве Cd хорошо коррелирует с возрастанием концентрации Cd в корнеплодах свеклы. Однако интенсивность данного процесса сильно зависит от уровня кислотности почвы. Изменение pH с 4,5 до 7 привело к снижению содержания Cd, Zn, Pb в растениях в 5-10 раз при наибольшем их содержании в почве. При pH почвы 4,5 и концентрации Zn в почве 500 мг/кг содержание Zn в выращенных корнеплодах превышало ПДК в 4,6 раза в соответствии с санитарно-гигиеническим нормам. Однако при pH 7 и той же концентрации Zn превышение ПДК в продукции не было. В условиях низкой кислотности почвы при концентрации Pb 500 мг/кг концентрация этого элемента в корнеплодах было существенно ниже ПДК. Полученные данные свидетельствуют о том, что воздействие pH почвенной среды на поглощение экотоксикантов растениями вероятно является гораздо более существенным фактором, чем непосредственно само содержание ТМ в почвенном растворе [67].

Можно отметить, что поглощение поллютантов растениями и содержания их в продукции можно существенно сократить при оптимальном для данных целей уровне pH почвы при использовании соответствующих мелиорантов [156]. Несмотря на общее позитивное воздействие в процессе детоксикации почв и снижении содержания ТМ в продукции при проведении мелиоративных мероприятий, не стоит забывать о контроле самого мелиоративного сырья используемого при известкования и выборе оптимальных доз мелиоранта. Так, в некоторых опытах отмечена эффективность только сверхвысоких доз мелиоранта (30 т/га CaCO₃), однако при этом существенно возрастала концентрация экотоксиканта в самих растениях. Так же довались рекомендации по внесению S-содержащих удобрений и твердых фосфатов с целью дезактивировать Hg-содержащие фунгициды и элементарную Hg в почвах. Сортерберг в своих работах показал, неэффективность известкования в высоких дозах в снижении отрицательного воздействия Hg в почве [132, 177].

Как уже было озвучено ранее в любой почве активность ТМ сильно зависит от рН. Так Cd проявляет наибольшую активность и доступность растениям в почвах с рН 4,5-5,5. В щелочных средах Cd относительно неподвижен. С изменением рН изменяется и роль почвенных компонентов в сорбции ТМ.

При рН 6 Cd присутствует в почвенном растворе в основном в виде иона Cd^{2+} при условии, что водная фаза не содержит таких связывающих анионов, как PO_4^- или S^{2-} . Cd может образовывать в почвенном растворе комплексные ионы $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^{2-}$, $CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, а также органические комплексы.

Однако имеются и иные данные указывающие на не столь однозначную связь доступности кадмия от уровня кислотности почвы. Так в почвах со щелочной реакцией среды данный элемент может проявлять большую подвижность, а соответственно и доступность растениям преимущественно из-за участия данного металла в комплексных соединениях и образования хелатов Cd, поэтому потребление кадмия растениями может не зависеть от рН. Так концентрация доступного Cd снижается при уменьшении до - 0,14 В Red-Ох потенциала почвы, это связано с восстановлением SO_4 до S^{2-} и как следствие это выражается в снижении поглощения Cd растениями. Помимо кислотности и иные почвенные характеристики способны влиять на доступность Cd растениям. Большая часть данного ТМ имеет характер пассивного поглощения, но возможно поглощение и метаболическим путем [144, 145].

Важное значение в иммобилизации ТМ, закреплении его в составе твёрдой фазы почвы и как следствие снижение подвижности ТМ проявляет входящий в её состав органический и минералогический состав, а именно гидроксиды Fe и Mn, глинистые минералы и содержание органического вещества. Изначально ТМ связываются в почве неспецифически, но с течением времени характер данной связи с ППК становится более упорядоченным. Данные экотоксиканты в результате почвенной сорбции

иммобилизируются, что проявляется в меньшей подвижности ТМ и как следствие уменьшает их доступность растениям и снижает негативный эффект ТМ [136, 139, 140].

Гумусные вещества иммобилизуют тяжелые металлы в почве путем адсорбции. Степень прочности данной связи зависит от индивидуальных свойств каждого конкретного ТМ. Например, Zn и Cd имеют менее прочную связь, по сравнению с Cu, а он в свою очередь связывается с органическим веществом хуже чем Pb [61].

По характеру связи ТМ с неорганической частью почвы могут быть обменными и необменными. Наименьшее сродство при этом свойственно Pb и Cu, а наибольшее Zn. [139].

Основополагающее значение в закреплении ТМ по средствам осаждения или адсорбции в нижних горизонтах почв проявляют гидроксиды и оксиды Mn, Fe и Al. С течением времени в результате диффузии ТМ в твёрдой фазе степень закрепления постепенно увеличивается. Вследствие различия химических свойств разные оксиды и гидроксиды обладают разнообразным сродством к различным ТМ, так, оксид Mn к Cu и Pb. Наиболее активно сорбируются и закрепляются в почве Zn, Cu и Pb. Многие ТМ иммобилизируются в почвах, с высоким содержанием Fe [15].

В тяжелых по гранулометрическому составу почвах ТМ в форме обменных катионов, дают внутрикомплексные соединения и входят в состав кристаллической решетки в форме солей различной степени растворимости. Органические почвы с низким содержанием минеральных фракций, не имеют в своём составе глинистых минералов, но богаты органическим веществом.

В таких почвах распространены внутрикомплексные соединения органической хелатообразующей части с различными ТМ. К хелатообразованию способны и неспецифические органические соединения: полифенолы, дикарбоновые кислоты, амины, аминсахара.

При взаимодействии органической составляющей почвы с ТМ, они иммобилизируются, образуются комплексные соединения и становятся труднодоступны растениям. Происходит связывание ТМ поступающих в почву [125]. Образующиеся хеллаты и другие комплексные соединения структурно состоят из иона ТМ имеющего + заряд и скоординированных лигандами ионов или органических/неорганических молекул. Все ТМ образуют хелаты различной степени стабильности. Наиболее стабильными являются хелаты меди.

В почвенных растворах и вытяжках обнаружен целый ряд растворимых органических соединений (аминокислоты, кислоты жирного ряда, фульвокислоты), которые содержат функциональные группы, участвующие в координационных связях и образовании комплексных и внутрикомплексных соединений. В составе таких растворимых соединений Cd и Hg может мигрировать в почве, распространяясь вниз по профилю. Устойчивость образующихся комплексов зависит от многих факторов и в первую очередь от pH. Показано, что в почвах с нейтральной реакцией среды доля Zn и Cd, связанных с фульвокислотами, превышает в 4 раза и более количество металлов, находящихся в комплексе с гуминовыми кислотами [145].

Увеличение кислотности почвы ведёт к росту прочности связи ТМ с почвенными компонентами. В основном ряд адсорбции ТМ имеет следующую зависимость: $Pb > Cu > Zn > Cd$. Из перечисленных металлов сорбция кадмия проявляется активнее всего, однако наличие в почве других ТМ сокращает закрепление данного элемента в 2-14 раз; главным ТМ конкурентом кадмия по адсорбции компонентами почвы является Zn, однако из-за сродства с низкомолекулярными органическими соединениями и минеральными компонентами ППК почвы он слабо закрепляется в ней. При высоком росте концентрации ТМ вследствие их эмиссии в среду главным видом их иммобилизации в почве выступает неспецифическая адсорбция [149].

В кислых почвах с низким уровнем рН, обеднённых органическим веществом, имеющим легкий механического состава, песчаного и супесчаного типа скорость миграции ТМ в почвенном профиле растёт. Тогда как в минеральных почвах тяжелого механического состава ТМ лучше всего иммобилизуются в гумусовых горизонтах на глубине в несколько сантиметров. Однако при этом их дальнейшая миграция вниз по почвенному профилю и вынос за его пределы становятся незначительными. Cu и Zn обладают меньшим токсикологическим эффектом, но имеют большую подвижность, чем такие тяжелые металлы как Pb и Cd. Сорбционная способность почвы и её эффективность в иммобилизации ТМ растёт при увеличении концентрации её органических и минеральных компонентов, гумусных веществ и глинистой фракции механического состава [41, 140, 78].

Использование минеральных и органических удобрений при возделывании сельскохозяйственных культур также имеет прямое и косвенное влияние на поглощение ТМ растениями.

В зависимости от форм применяемых удобрений может наблюдаться накопление в пахотных горизонтах почв таких элементов как Cr, Co, Cu, Ba, Sr, Ti, Pb, Zn, As, Cd Mn, V, Ni, B, F, Zr. Многими зарубежными учёными-исследователями была установлена функциональная зависимость между ростом концентрации As и Cd в почвах сельскохозяйственного назначения от типа применяемых фосфорных удобрений и фосфоритов (по региону их добычи) используемых при их производстве. Так установлено что фосфорные удобрения произведённые из североамериканского, австралийского или африканского сырья, как правило, содержат высокие концентрации этих экотоксикантов в виде примесей, чем к примеру фосфориты Кольского полуострова РФ.

Содержание примесей ТМ в различном сырье удобрений значительно дифференцировано а вклад в эмиссию ТМ сильно отличается. Так при длительном использовании в с/х почвах удобрений рост концентрации таких

ТМ как для Sr и Ti достигает 30 %, однако для некоторых металлов, такие как Mn, Zn, Cr, Zr, V, B, As, Ni, Co, он может достигать 140-200 % [84].

Использование в течение длительного периода времени на с/х угодиях с низкой нативной концентрацией ТМ минеральных удобрений как правило, не приводит к превышению в них ПДК или ОДК концентраций экотоксикантов. Однако при этом даже без превышения концентраций ТМ в почве, возможно превышение этих элементов в растительной продукции, в том числе и выше ПДК. Это зависит от индивидуальных генетических особенностей с/х культур, интенсификацией земледелия, почвенных и иных факторов. Следовательно, использование удобрений не только могут послужить причиной загрязнения почвы, но и интенсифицируют процессы миграции ТМ за счет увеличения скорости развития культур и включение напрямую при потреблении элементов растениями из почвенного раствора [169].

В почвах же с высоким нативным содержанием ТМ применение минеральных удобрений может приводить к накоплению ТМ в с/х растениях выше ПДК. Так, по данным Минкиной [77], из-за высокой естественной концентрации свинца в почвах Ростовской области часто превышена ПДК свинца в продукции растениеводства. В работах шведских ученых [130] показана тенденция по аккумуляции Cd в зерновых культурах при использовании в земледелии даже минеральных удобрений без примесей ТМ. Это объясняется наличием в Швеции геохимических аномалий, и как следствие высокой концентрацией Cd в почвах [127, 118].

Содержание ТМ и металлоидов в органических удобрениях может варьироваться в широких пределах. Концентрация каждого из них в наиболее традиционном органическом удобрении — навозе крупного рогатого скота (КРС) — может различаться на несколько порядков. Это зависит от используемых кормовых добавок, а также от биогеохимических особенностей региона (биогеохимические провинции с избытком или недостатком различных химических элементов), а так же его антропогенного

загрязнения. Например концентрация As в навозе может достигать до 10—50 г/т сухой массы на территории Кабардино-Балкарии, тогда как в среднем она составляет порядка 0,1 — 10 г/т (средняя полоса РФ).

По имеющимся литературным данным, с навозом (при дозе внесения 50 т/га) в расчете на 1 Га почвы поступает: от 2 до 13,5 кг Sr, от 2 до 5 кг Mn, от 1,4 до 5 кг Zn, от 0,05 до 1 кг Cu, от 0,008 до 0,35 кг Ni, от 0,04 до 0,2 кг Pb и от 0,002 до 0,1 кг Cd. По другим данным Захарова [57], уровни поступления отдельных ТМ с торфяно-пометным компостом (в дозе 60 т/га) могут быть значительно выше: до 3,5 кг/га Pb, до 1,7 кг/га Ni и до 1,25 кг/га Cr.

Однако, как говорилось ранее, органическое вещество снижают подвижность ТМ и их доступность растениям связывая их в органо-минеральные комплексы, но реальные возможности органических веществ в детоксикации почв, загрязненных ТМ, зависит не только от степени загрязнения почв, но и от их химических свойств (рН, гумус, емкость поглощения). В большинстве случаев заметный положительный эффект применения органических удобрений в детоксикации почв, загрязненных ТМ, проявлялся только на некультуренных бедных почвах. Этот эффект снижается на почвах, богатых органическим веществом, с нейтральной и слабощелочной реакцией среды [111, 115, 109], либо сильнокислых с низким содержанием гумуса, либо песчаных с малой емкостью поглощения. Как правило, внесение органических удобрений не ведёт к увеличению содержания тяжелых металлов в растениях, но со временем может существенно увеличить валовое содержание в почве. Поэтому для предотвращения загрязнения с/х почв ТМ и металлоидами при применении органических удобрений необходимо проводить строгий контроль содержания в них ТМ и не допускать применения удобрений с высокой концентрацией ТМ.

Длительное и интенсивное использование минеральных, органических удобрений и мелиорантов (известки) изменяет химию элементов в почве, их подвижность. Так, физиологически кислые минеральные удобрения

неоднородны по своей способности накапливать ТМ и работе своих защитных механизмов от избыточной концентрации токсикантов.

Так-же возможно и некорневое поглощение ТМ культурами. В агротехнологии при возделывании с/х растений помимо внесения удобрений, подкормок, так-же широко применяется опрыскивание и некорневая подкормка микроэлементами посредством водных эмульсий. При этом поглощение элементов растениями происходит через вегетативные органы, путем неметаболического проникновения через кутикулу. Поглощенные таким образом через вегетативные органы ТМ могут перемещаться в другие части растения и накапливаться в них. При переносе положительно заряженных ионов ТМ в растениях ключевую роль играют хелатообразующие лиганды.

В газообразной форме растения могут поглощать из воздушной среды пары ртути. Интенсивность такого рода поглощения не зависит от температуры окружающей среды, но сильно зависит от уровня освещенности.

Ртуть после ее поглощения, как и другие ТМ, может перемещаться в различные органы и ткани внутри растений, в том числе и в генеративные их части. Так у риса - из листьев в зерна, у плодовых культур - из листьев в плод, у пропашных - из листьев в клубни. Так же возможно и перемещение даже из семян обработанных зерновых культур (фунгициды или протравливание) в урожай зерна 1-го года. В зерновой продукции риса, полученной при обработке посевного материала CH_3COOH фенилртути, наибольшее содержание Hg было в отрубях, а та часть данного ТМ, которая аккумулировалась в зерне, была связана в основном с белками клейковины. Пути перераспределения Hg в органах и тканях растений активно изучаются многими учёными в последнее время. Это обосновано установить пути поступления данного металла в пищевые цепи. Естественное содержание Hg в овощах и фруктах имеют большую вариабельность в диапазонах 2,6 - 86 мкг/кг сухой массы. Среднее содержание данного экотоксиканта в силосной

продукции люцерны составляет около 39 мкг/кг. В зерновой продукции злаковых культур концентрация данного ТМ довольно стабильна не зависимо от региона, вида культуры и страны возделывания, и в среднем составляет от 0,9 до 21 мкг/кг сухой массы [116]. Однако при использовании в производственном цикле зерновых культур фунгицидов и протравливания, содержащих ртуть, отмечено повышенное его содержание до 170 мкг/кг сухой массы [157, 167].

Для кадмия установлена следующая особенность распределения по органам для большинства растений: корневая система > вегетативные органы > генеративные органы. Среднее содержание Cd в листьях различных растений на нативных почвах составляет от 0,05 до 0,2 мг/кг воздушно-сухой массы. На почвах с высоким содержанием кадмия концентрация этого ТМ в растениях может возрастать на несколько порядков.

Как правило, согласно литературным данным, большая часть Cd накапливается в корневой системе, даже при некорневом поглощении данного ТМ. Однако это утверждение не характерно для растений риса. Так в опытах с данной культурой на листья растений искусственно распыляли эмульсию содержащую изотоп ^{109}Cd . При этом содержание данного элемента в вегетативной массе листьев было в 100 раз выше чем в корнях растения. Из этого следует, что, несмотря на то что корни растений могут аккумулировать высокие концентрации данного ТМ из среды, перенос его в органах и тканях растений имеет ограниченный масштаб вследствие того, что кадмий в высоких концентрациях легко внедряется в клеточный обмен.

Согласно имеющимся литературным источникам установлено, что токсичность ТМ для растений, их устойчивость и накопление ТМ культурой сильно зависят от вариативности иных факторов воздействия. Так одним из факторов, изменяющих накопление ТМ растениями, является видовой состав и численность почвенных микроорганизмов. Как показали исследования некоторые виды микроорганизмов, выделенных из почвенного раствора загрязненных почв, активизируют процессы аккумуляции ТМ растениями.

Так, определенные штаммы бактерий *Bacillus* (*B. thuringiensis*) и *Pseudomonas* (*P. chlororaphis*) в несколько раз увеличивали концентрацию кадмия в проростках *Brassica juncea*. Объяснение этому находят в выделении микроорганизмами в процессе жизнедеятельности органических веществ, которые могут вступать во взаимодействие с ТМ и образовывать соответствующие комплексные соединения. Эти соединения растворимы в воде и доступны растениям. Высвобождение ионов ТМ происходит уже в клетках корня [126, 143, 135].

Накопление ТМ растениями усиливается в присутствии арбускулярной микоризы, которая встречается на поверхности корневой системы 80% растений. Такой вид микоризы могут образовывать примерно 120 видов грибов. Особенность этого вида микоризы такова, что мицелий грибов проникает в живые клетки растения-хозяина, а также имеет внешнюю грибницу, Cd функционирующую как мост между корнем и почвой, что значительно увеличивает площадь поглощающей поверхности корня.

Некоторые почвенные микроорганизмы способны аккумулировать ТМ из почвенного раствора, на чем может быть основана фиторемедиация почвы. Исследованиями, проведенными на пастбищах Новой Зеландии [134] показано, что ризобактерия *Pseudomonas fluorescens* аккумулировала до уровня, приблизительно в 100 раз большего, чем в окружающем растворе. В результате такого явления наблюдалось снижение загрязнения пастбищных растений ТМ.

Многими исследователями, в связи с особой экологической значимостью данного вопроса, проводились опыты по установлению механизмов защиты грибов и бактерий по детоксикации соединений ртути. Было установлено, что в основном данные механизмы сводятся к преобразованию Hg-содержащих соединений в газообразное состояние. Есть предположение, что ключевым фактором, который определяет устойчивость организма к токсическому воздействию данного ТМ выступают плазмиды [32].

Так же получены данные о толерантности некоторых видов растений к токсичному действию Hg, но механизмы детоксикации и принцип устройства данных физиологических барьеров на данный момент остаётся не выявленным, есть предположение что он связан с деактивацией ртуть-содержащих соединений на поверхности клеточных мембран. Для определенных культур была обнаружена способность образовывать ртуть-органические соединения ртути и серы входящей в состав растительных протеинов [176].

Растения имеют значительные отличия в поглотительной и аккумулятивной способности по отношению к ТМ таким как Hg и Cd. Так у них может проявляться высокая адаптивная устойчивость к большим концентрациям данных ТМ в тканях, например в процессе вегетации на почвах с высоким естественным фоном этих элементов, например в местах геохимических аномалий. Есть сведения о концентрации Hg 0,5-3,5 мг/кг сухой массы в деревьях и кустарниках в таких аномальных зонах. Как правило растения растущие на территориях с высоким естественным фоном ТМ, может аккумулировать значительно большее количество ТМ, чем в незагрязненных районах. Наблюдается так же зависимость от вида растений, так высшие грибы, лишайники, морковь, могут аккумулировать большее количество ТМ, чем другие виды растения, произрастающие на той же территории. Так же неоднородно аккумуляция ТМ и различными частями растений. Marešová [160] в своих работах анализирует влияние возрастающей концентраций Cd в почве и выявил значительные отличия в поглотительной и аккумулятивной способности кадмия у разных видов растений. Так концентрация этого элемента в растениях выращенных на почвах с одной и той же концентрацией кадмия 0,01 г/кг, отличались друг от друга более чем в 100 раз. Наименьшая концентрация отмечена у клевера риса и суданском сорго и, а наибольшая в таких культурах как шпинат и рапс.

1.5 Биохимическая роль кадмия и ртути и их воздействие на живые организмы

Специфическое биологическое значение Cd и Hg как микроэлементов не установлено. Они не требуются растению в процессе его роста и развития, но при этом эффективно ими накапливается.

Наиболее важное биохимическое свойство ТМ Cd и Hg в их ионной форме включение их в состав SH групп (сильное сродство к данным группам) входящих в состав белков в том числе и ферментов. Ионы Hg^{2+} реагируют также с такими группами как $-COOH$ и NH_2 с образованием комплексных соединений таких как металлопротеиды. Атомы элементарной ртути так-же вступают во взаимодействия с молекулами белков. Помимо этого наблюдается сродство атомов кадмия к фосфатным группам, а так-же боковым цепочкам протеинов. Есть сведения о том что данный металл, может содержаться и в протеиновой фракции растений.

Энзимы, фермента, а так-же другие биологические соединения, для нормального взаимодействия которых было бы необходимо наличие таких элементов как Hg или Cd сейчас неизвестны. Данные элементы являются экотоксикантами для растений, и основная причина их негативного влияния на растение связана с нарушением нормальной работы белков-ферментов и энзиматической активности, что может привести к гибели организма. Получены данные о снижении синтеза антоцианина и хлорофилловых пигментов в растениях, которые подверглись воздействию кадмия. Установлено также, что хлорофилл растительных тканей может аккумулировать Cd, поэтому частое его используют как индикатор для определения максимально допустимой концентрации содержания Cd в растениях [150].

Несмотря на то, что Hg активно иммобилизуется S в аминокислотах, она сравнительно легко переносится по всему организму

растений. Сродство Hg к тиоловым группам это основная токсикологическая реакция данного ТМ вызывающая все дальнейшие нарушения в метаболических процессах растений.

Её отрицательное воздействие на посевы ячменя в фазу кущения наблюдалось уже при концентрации данного ТМ 3 мг/кг сухой массы. Токсичность же паров ртути и некоторых ее органических метилированных соединений имеет высокое токсикологическое влияние на растения [161].

Наблюдается повреждение растений даже при концентрации Hg в питающем растворе 1 мкг/кг. Вредное действие Hg рассматривается как суммарный результат нарушения различных метаболических процессов, в том числе фотосинтеза, образования хлорофилла, газового обмена и дыхания.

Симптомы отравления ртутью - это обычно задержка роста всходов и развития корней, торможение фотосинтеза и, как следствие, - снижение урожайности. Накопление Hg в тканях корней ингибирует поглощение K^+ растением, хотя при низкой концентрации Hg наблюдалось и ее стимулирующее действие на потребление K^+ [167, 168].

Видимые симптомы, вызванные повышенным содержанием Cd в растениях, — это задержка роста, повреждение корневой системы, хлороз листьев, красно-бурая окраска их краев или прожилок. Помимо создания препятствий нормальному метаболизму ряда микрокомпонентов питания фитотоксичность Cd проявляется в тормозящем действии на фотосинтез, нарушении транспирации и фиксации CO_2 , изменении проницаемости клеточных мембран. Известно также, что Cd ингибирует процессы в микроорганизмах, происходящие с участием ДНК, препятствует симбиозу микробов и растений и повышает предрасположенность растений к грибковым инвазиям. Установлено, что Cd — эффективный и специфичный ингибитор биологического восстановления NO_2 до N_0 . Однако даже при высоких концентрациях Cd в почвах наблюдалась постепенная адаптация к ним некоторых видов *Streptomyces* [171].

Содержащийся в растениях кадмий и ртуть представляет наибольшую опасность, так как может служить источником поступления в организмы человека и животных. Поэтому толерантность и адаптация некоторых растительных видов к повышенным содержаниям кадмия и ртути хотя они и важны с точки зрения сохранности окружающей среды, представляют угрозу для здоровья человека [141].

В своем росте и развитии растения подвергаются многофакторному воздействию разнообразных загрязнений, и их интегральный эффект часто отличается от действия одного кадмия или ртути. Некоторые элементы способны взаимодействовать с ртутью и кадмием как в процессе поглощения их растениями, так и при выполнении биохимических функций.

Высокая токсичность для растений кадмия и ртути обосновывается их близостью по химическим свойствам к цинку. Поэтому кадмий и ртуть могут выступать в роли цинка во многих биохимических процессах, нарушая работу ферментов растений, например, ферментов нуклеинового обмена, различные дегидрогеназы, фосфатазы, а также пептидаз, протеиназ и карбоангидраз участвующих в белковом обмене, и других важных физиологических процессах. Как химический аналог Zn, Cd может заменять его в энзиматической системе, необходимой для фосфолирирования глюкозы и сопровождающий процесс образования и расщепления углеводов [145].

Замещение Zn и вытеснение его Cd и Hg в растительном организме приводит к Zn недостаточности, что в свою очередь может привести к гибели растения.

Обычно наблюдается взаимодействие Cd с Zn, однако результаты исследований представляются противоречивыми, поскольку получены данные как об ослабляющем, так и об усиливающем действии обоих элементов. Взаимодействию Cd и Zn посвящено много работ, и все имеющиеся факты можно обобщить следующим образом: в большинстве случаев Zn ослабляет поглощение Cd корнями и листьями. Предполагается, что, когда отношение Cd к Zn в тканях растений не превышает 0,01,

содержание Cd снижается до менее 5 мг/кг, т. е. ниже его фитотоксичного уровня. Описано двойное антагонистическое взаимодействие между Cd—Zn и Cd—Mg в микроорганизмах. Взаимодействие Cd—Cu также имеет сложный характер. Чаще всего отмечается тормозящее действие Cu на поглощение Cd. Взаимодействие Cd с другими тяжелыми металлами, например с Mn и Ni, также часто упоминается в работах и, вероятно, связано с замещением их на Cd в процессе поглощения.

У некоторых культур наблюдалось взаимное антагонистическое действие Cd и Se. Взаимодействие Cd—P проявляется во влиянии P на поглощение Cd растениями. Сообщалось как о возрастании, так и о снижении содержания Cd после обработки фосфатами. Вероятно, эти реакции происходят в среде, окружающей корни, и поэтому эффект внесения P в почву может быть различным в разных почвах и у разных культур. По всей вероятности, взаимодействие Cd—P аналогично взаимодействию Zn—P [174].

Соотношения Cd—Ca, по-видимому, носят противоположный характер при вариациях pH почв. Это не мешает, впрочем, способности Ca^{2+} замещать Cd^{2+} при переносе, и поглощение Cd растениями может быть ингибировано избытком ионов Ca^{2+} . Есть сведения, что на механизм поглощения и переноса Cd влияет добавка других питательных компонентов — K, N, Al, но эти результаты в настоящее время не вполне однозначны и могут быть связаны с какими-то вторичными эффектами.

Hg содержится в организме животных и человека. В среднем с пищей в организм человека ежедневно поступает 0,02-0,05 мг Hg; летальная доза Hg - 150-300 мг, токсическая доза Hg 0,4 мг. Концентрация Hg в крови человека составляет в среднем 0,023 мкг/мл, мышечной ткани - $0,02-0,7 \cdot 10^{-4}$ %, костной ткани - $0,45 \cdot 10^{-4}$ %, в моче - 0,1-0,2 мкг/мл; [163, 137].

Низкие концентрации ртути (0,003 мг/л) положительно влияют на фагоцитарную активность лейкоцитов и повышают иммунобиологическую устойчивость организма по отношению к внешней среде [148].

Баланс ртути для условного человека: поступление с пищей и жидкостями 15 мкг/сут., с воздухом 1 мкг/сут., экскреция с мочой 0-35 мкг/сут., с фекалиями 10 мкг/сут. с потом - следы, с волосами 0,9 мкг/сут [142].

Hg относится к тиоловым ядам, блокирующим -SH группы белков. Она вызывает значительные изменения липидного, белкового и углеводного обменов. Наиболее токсичными являются органические соединения Hg, в состав которых входит -CH₃ группа. Поступая в организм с водой и пищей, -CH₃-Hg⁺ переходит по пищевым цепям, как в водной, так и в наземно-воздушной среде, вызывая специфические заболевания и отравления у животных и человека. Однако в малых концентрациях Hg оказывает положительное влияние: повышает иммунологическую устойчивость организма, регулирует активность лейкоцитов [140]. При высокой концентрации Hg в организм она угнетает окислительные и гидролитические ферменты. В геохимических провинциях с высоким содержанием Hg во внешней среде, у населения распространено заболевание зобом [145, 149, 175].

Действие соединений Hg оказывает влияние на работу всех ферментов, в том числе и митохондриальных, отвечающих за производство АТФ. При отравлении Hg у млекопитающих выявлены изменения активности, аргиназы и митоген-активируемой протеинкиназы а также изменения активности антиоксидантных ферментов в печени и почках. В ЖКТ человека Hg₀ практически не всасывается, а ее неорганические соли всасываются в количестве 8-15 %, однако практически полностью всасывается CH₃-Hg⁺. Поступающая из воздуха при дыхании Hg₀ и ее неорганические соединения на 80-85 % переходят в кровь. Соли и O₂ воздуха, содержащиеся в крови, способствуют связыванию Hg, ее окислению и образованию Hg солей. Токсическое действие оказывают в первую очередь ионы Hg и ее орг соединения. Сложные органические соединения Hg распадаются значительно быстрее, чем простые, и выводятся в основном с мочой. Естественный

период полувыведения соединений Hg для неорганических ее соединений составляет 30-60 суток, для Hg, содержащейся в пище, - 70 суток, для CH₃-Hg⁺, содержащейся в морепродуктах, - 200 суток. Hg накапливается в печени (0,2-0,3 мг/кг), в почках (0,2-2,8 мг/кг), головном мозге (0,1 мг/кг). Концентрация Hg в моче – 3-12 мг/кг, волосах - 0,2-38 мг/кг, цельной крови – 1-50 мкг/л, плазме - 2-3 мкг/л. Относительное содержание Hg в эритроцитах может меняться более чем в 5 раз у одного и того же человека [175].

Поскольку растения легко извлекают Cd как из почвенных, так и из воздушных источников, его концентрация в них быстро возрастает. В потреблении пищи у животных и человека Cd и Hg представляет собой кумулятивные яды, поэтому их содержание в пищевых и кормовых растениях изучалось весьма детально. Сравнение содержаний Cd в растительных пищевых продуктах, полученных в условиях отсутствия загрязнений в различных странах показывает, что наибольшая его концентрация характерна для листьев шпината (0,11 мг/кг на влажную массу) и салата-латука (0,66 мг/кг на сухую массу, 3,00 мг/кг в золе). Однако, когда растения выращиваются на загрязненных почвах, Cd, по всей вероятности, концентрируется в корнях. Это подтверждает вывод о том, что такие листовые овощи, как шпинат, и такие корневые, как рапс, должны рассматриваться как главные источники поступления Cd в организм человека. Фоновые уровни Cd в зерне злаков и в обычных кормовых растениях по данным для разных стран весьма низки и удивительно сходны. Так, средние значения (на сухую массу) для зерна всех злаков лежат в пределах от 0,013 до 0,22 мг/кг, в травах — от 0,07 до 0,27 мг/кг, в бобовых культурах — от 0,08 до 0,28 мг/кг [155, 63].

Немногочисленные данные по ряду стран показывают, что индустриальная и агротехническая деятельность может вести к значительному поступлению Cd в растения. Наибольшие концентрации Cd в зараженных растениях всегда обнаруживаются в корнях и листьях, тогда как в зерне Cd, по-видимому, отсутствует. Наибольшие значения, приводимые

для зерна пшеницы (14,2 мг/кг) и бурого риса (5,2 мг/кг), были ниже концентрации Cd в корнях и тканях листьев этих растений. Вопрос о максимально допустимом пределе содержания Cd в растительных пищевых продуктах был предметом широкой дискуссии. Этот предел должен рассчитываться на основе суточного потребления кадмия конкретной группой населения. Пороговые концентрации в кормовых растениях могут быть несколько выше, чем рассчитанные для пищевых растений, и могут различаться в зависимости от породы животных [133].

Cd обладает канцерогенными и мутагенными свойствами и представляет опасность для репродуктивной системы. Cd снижает способность организма человека противостоять болезням и отрицательно действует на наследственность. При поступлении в течение длительного времени в организм человека Cd аккумулируется в основном в почках и печени, нарушая их функционирование. Поступающий в организм Cd выводится крайне плохо, период полувыведения Cd из организма составляет около 20-30 лет. Cd также разрушает эритроциты крови, способствует развитию анемии, гастриту, заболеваний почек и семенных желез. Для взрослого человека максимально допустимое поступление Cd в организм с пищей составляет 7 мкг в день [145, 149].

Важным свойством Cd является его сильное сродство к -SH группам, а также сродство к $-PO_4$ группам. Cd способен замещать Zn во многих важных реакциях ферментов, приводя к их торможению или прекращению [115].

Избыток Cd нарушает биохимический метаболизм, нарушает действие Zn-содержащих и других Me-ферментов, что как правило вызывает перераспределение металлов в организме человека [149].

В течении жизни человек накапливает Cd метаболизирующийся в организме в почках - с 0 при рождении до 20 мг в пожилом возрасте (для некурящих) и до 40 мг для курящих людей.

Хроническое отравление Cd разрушает почки и печень и ведёт к сильному нарушению их функций.

Наиболее острую форму Cd отравления описали в Японии как болезнь «итай-итай», которое примерно переводиться на русский как «ох-ох». Данная болезнь ведёт к снижению в костях Ca, её название происходит от боли в ногах и спине и приводит к ломкости костей, на фоне сильной дисфункции почек [178].

Концентрация Cd в пищевых продуктах свыше 100 мкг/кг способно вызвать пищевое отравления: спазмы в животе, тошнота, рвота, диарея. Такие случаи отравления встречались при употреблении соков и газированных напитков из жестяных банок и торговых автоматов за рубежом т.к. банки были покрыты Cd-содержащими амальгамой, а также из керамической посуды, т.к. сырье из которого она была сделана содержало Cd.

Вдыхание пыли и паров CdO с содержанием более 1 мг/м³ воздуха в течение 8-часовой рабочей смены ведёт к отеку легких. По имеющимся данным летальная доза Cd для человека составляет 0,15 г/кг массы. Ведущий механизм токсичного воздействия является блокирование –SH групп ферментов [125]. Помимо этого негативная роль Cd связана с его физиологическим антагонизмом к Zn. Основные симптомы хронического отравления Cd являются появления желтой каймы на зубах, нарушение обмена Ca.

В животноводстве потребление Cd с кормами или иная интоксикация в течение продолжительного времени ведёт к снижению потребления корма животными, уменьшению молочной продуктивности и сокращению прироста массы тела. Поступлении Cd в организм животного ведёт к увеличению концентрации Zn в печени и почках, в то время как другие органы им обедняются. Cd нарушает и обмен Fe, что в свою очередь ведёт к развитию анемии. При этом Fe аккумулируется в печени и происходит его дефицит в костном мозге, что снижает синтез гемоглобина. Высокая концентрация Cd в кормах ведёт к сокращению запасов Cu во всех системах организма. Так в печени овец, в корме которых содержался Cd, обнаружено около 5 мг/кг

меди, тогда как при нормальном питании это значение было 60 мг/кг. Как следствие данный ТМ вызывает дефицит Cu, что в свою очередь ведёт к нежизнеспособности потомства у самок и вызывает бесплодие у самцов. Также отмечается тератогенное и эмбриотическое действие Cd, и его канцерогенный эффект, негативное воздействие на костные ткани и костный мозг. Критический уровень концентрации Cd в кормах варьируется от 0,5 до 1 мг/кг [74].

Негативное воздействие Cd отмечается и в продукции растениеводства. Так высокое содержание Cd ведёт к снижению хлорофилла в листьях, а также снижает поступление Ca и P. При резком росте концентрации Cd в листьях кукурузы и люцерны снижается фотосинтетическая активность (на 10-30%), что ведёт к снижению продуктивности растений [9].

Cd изменяет проницаемость клеточных мембран, а в отдельных случаях вызывает их разрыв. Cd замещает Zn, Li, конкурирует с Na нарушая их важнейшие биохимические функции. Cd как элемент аналог встраивается замещая Zn во многих биохимических процессах, подавляя активность ферментов (фосфатазы, дегидрогеназы, карбоингидразы), связанных с клеточным дыханием, синтезом АТФ, энергетическим обменом. Помимо этого Cd снижает активность ферментов белкового обмена. Замещение Zn на Cd ведёт к неправильному функционированию многих биохимических процессов в растении [74].

Глава 2

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Мелкоделеляночный полевой опыт по установлению влияния известкования почвы на накопление кадмия и ртути пшеницей яровой из дерново-подзолистой почвы

Схема полевого опыта состояла из 6 вариантов, взятых в четырёхкратной повторности. Доломитовая мука (Д) была внесена в почву в возрастающих дозах на фоне применения комплексного удобрения азофоски (NPK = 16:16:16 % д.в.):

- 1) N₉₀P₉₀K₉₀ – фон;
- 2) фон + 0,2 Д;
- 3) фон + 0,4 Д;
- 4) фон + 1,0 Д;
- 5) фон + 1,4 Д;
- 6) фон + 1,8 Д.

Полная доза доломитовой муки (1,0 Д) соответствовала дозе, требуемой для нейтрализации гидролитической кислотности почвы и составляла 5,0 т/га. Таким образом, дозы доломитовой муки в опыте возрастали в диапазоне от 1,0 до 9,0 т/га. Площадь опытной делянки – 6 м² (2х3 м). Общая территория опытного участка составила 144 м². Доломитовая мука была внесена на поверхность почвы и распределена в слое почвы 0-10 см культиватором за 2 недели до посева зерновой культуры.

В опыте использовалась яровая пшеница сорта Сударыня, предшественником в севообороте выступали многолетние злаковые травы 3-го года использования. При посеве растений была использована механизированная зерновая сеялка. Заданная норма высева составила 5,5 млн семян/га. Растения пшеницы были убраны в фазу полной спелости на 84-е сутки роста.

Полевой опыт был заложен на дерново-подзолистой среднесуглинистой почве, сформированной в зоне средней тайги на моренных отложениях [87]. В течение нескольких лет, перед закладкой опыта, опытный участок использовали для выращивания многолетних трав, с внесением оптимальных доз минеральных удобрений. Перед закладкой опыта был сделан физико-химический анализ смешанного образца почвы, отобранного с глубины пахотного горизонта (0-25 см) всей территории опытного участка. По сравнению с естественными характеристиками дерново-подзолистых почв [87], почва опытного участка имеет повышенное содержание углерода органического вещества ($C_{орг}$), повышенную степень насыщенности основаниями (V), повышенное содержание подвижных соединений фосфора и калия (Таблица 2). Согласно показателю обменной кислотности почва кислая и требует проведения известкования в целях повышения урожайности сельскохозяйственных культур [6].

Таблица 2. Агрохимическая характеристика дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы перед закладкой опыта

$C_{орг}$	рН KCl	Нг	S	V	P_2O_5	K_2O	Hg	Cd
					подвижная форма			
%	-	ммоль(экв)/ 100 г		%	мг/кг			
4,89	4,91	3,3	18,8	85,0	153,5 ±23,0	220,0 ±29,8	0,06 ±0,01	0,74 ±0,15

По полученным результатам анализа валовое содержание Hg в почве опыта ниже приведенных средних значений элемента в почвах [147]. Валовое содержание кадмия близко к нормативному показателю ориентировочно-допустимой концентрации металла (ОДК) в суглинистой почве с $pH_{KCl} < 5,5$ (ОДК = 1,0 мг/кг) [99], что указывает на слабую категорию загрязнения почвы, содержание Hg в почве соответствует фоновому [63].

После уборки опыта почва для анализа отбиралась с каждой делянки с той же глубины.

В почве было определено валовое содержание С и N на элементном анализаторе LECO марки CHN628. Сумма поглощенных оснований (S) – титриметрическим методом (ГОСТ 27821-88) при извлечении обменных оснований из почвы раствором HCl с концентрацией 0,1 моль/дм³ (соотношение почва:раствор = 1:5) и последующим титрованием щелочью. Обменная кислотность почвы (рН_{KCl}) была определена потенциометрически по ГОСТ 26483-85 в вытяжке, полученной после обработки почвы раствором соли 1,0 М KCl с рН=5,4–5,6 (соотношение почва:раствор = 1:5). Гидролитическая кислотность почвы (Нг) – потенциометрическим методом (ГОСТ 26212-91) в вытяжке из почвы, сделанной раствором CH₃COONa с концентрацией 1 моль/дм³ с рН=8,3-8,4 (соотношение почва:раствор = 1:5). Подвижные соединения фосфора (в пересчете на P₂O₅) и калия (в пересчете на K₂O) в почве определены фотоколориметрически по ГОСТ Р 54650-2011 в вытяжке, сделанной из почвы раствором 0,2 М HCl (соотношение почва:раствор = 1:5). Валовое содержание Hg в почве определено на анализаторе Lumex RA915M методом атомной абсорбции при нагревании до 950 °С почвенного образца в приборе. Валовое содержание Cd в почве измерено методом атомной абсорбции на анализаторе Shimadzu AAC-7000G в вытяжке из почвы, сделанной путем кипячения почвы с раствором HNO₃ концентрацией 5 моль/дм³ (соотношение почва:раствор = 1:5) в течение 3 часов.

В растениях пшеницы было определено содержание азота и углерода, на анализаторе LECO CHN628, Hg – методом атомной абсорбции на анализаторе Люмекс при непосредственном пиролизе растительного образца в приборе. Определение кадмия в растениях проведено атомно-абсорбционным методом на анализаторе Shimadzu AAC-7000G. Растительные образцы, собранные с каждой делянки, готовили к анализу методом озоления пробы в смеси концентрированных кислот HNO₃ и HClO₄,

взятых в соотношении 4:1. Для этого навеска растительного материала массой 0,2 г смешивалась с 5 мл смеси кислот и нагревалась при температуре, близкой к кипению, до полного обесцвечивания раствора. Результаты эксперимента были обработаны статистически методами вариационной статистики и корреляционного анализа на уровне значимости $p = 0,05$ [37].

2.2. Вегетационный и лабораторный опыты по установлению динамики накопления кадмия и ртути злаковыми культурами

Исследованию динамики накопления тяжелых металлов растениями уделяется большое внимание, так как оно позволяет раскрыть закономерности формирования потоков минеральных веществ, поступающих в растения из почвы и выявить влияние различных факторов окружающей среды на показатели содержания тяжелых металлов в растениях во времени. Результаты этих исследований могут быть расширены при использовании математической модели, предложенной В.Ф. Дричко [38]. Этот метод позволяет сравнивать удельную скорость роста растений и вынос растениями ТМ и других химических элементов из субстрата. Сравнение аккумуляции с/х культурами химических элементов-аналогов позволяет выявить некоторые закономерности изучаемых процессов.

Для исследования влияния условий произрастания овса на динамику накопления кадмия и ртути растениями нами были заложены опыты с водной и почвенной культурами.

2.2.1 Вегетационный опыт по установлению динамики накопления Cd и Hg овсом и пшеницей из техногенного почвогрунта со щелочной реакцией среды

На территории малого опытного поля СПбГАУ был проведён вегетационный опыт, в котором выращивались овёс сорта Скакун и пшеница сорта Дарья на техногенном минеральном почвенном грунте.

Схема опыта:

1. $N_{0,15}P_{0,10}K_{0,10} + Cd + Hg$ (пшеница)
2. $N_{0,15}P_{0,10} K_{0,10} + Cd + Hg$ (овёс)

Повторность опыта – четырехкратная.

Растения выращивали в сосудах Кирсанова. Содержание твердого субстрата в одном сосуде – 5 кг. При закладке опыта используемый почвенный грунт был искусственно загрязнен ртутью до 0,5 ПДК и кадмием до 0,5 ОДК. Тяжёлые металлы были внесены в виде раствора соли нитрата ртути и ацетата кадмия. При этом дополнительно в почву были внесены ртуть и кадмий в количестве 1 мг/кг. Так-же одновременно в используемый почвогрунт были внесены макроэлементы питания растений в виде удобрения - азофоски (N:P:K=16:16:16 % д.в.). При пересчёте на кг почвы поступившее с удобрениями количество питательных элементов составило: K_2O – 0,10 г/кг, P_2O_5 – 0,10 г/кг, N – 0,10 г /кг почвы [37]. В период роста растений влажность почвы в опыте поддерживалась на уровне 70% от полной полевой влагоёмкости.

В начале фазы проростков проводилось прореживание растений опыта. При этом в каждом сосуде было оставлено 25 растений. Злаковые растения убирали в динамике 10 раз: на 14, 21, 26, 31, 37, 42, 51, 59, 70, 83 сутки после всходов. Опыт поставлен в трёхкратной повторности.

Агрохимические показатели дисперсного минерального техногенно образованного почвенного грунта определены в соответствии с методиками ГОСТ или общепринятыми методами (Таблица 3): содержание органического

вещества – по методу Тюрина, обменная кислотность – согласно ГОСТ 26483-85, гидролитическая кислотность – ГОСТ 26212-91, сумма поглощенных оснований – ГОСТ 27821-88, содержание фосфора и калия – ГОСТ Р 54650-2011.

Используемый в вегетационном опыте минеральный почвенный грунт обладал близкой к щелочной реакцией среды, очень низким содержанием гумуса, средним содержанием фосфора, очень низким содержанием калия, очень высокой степенью насыщенности основаниями (Таблица 3). Гранулометрический состав грунта – тяжелый суглинок. Валовое содержание ртути и кадмия в почвогрунте до искусственного загрязнения было ниже его ориентировочно-допустимой концентрации по кадмию (ОДК=2,0 мг/кг) и предельно-допустимой концентрации по ртути (ПДК=2,1 мг/кг).

Таблица 3. Агрохимическая характеристика почвенного грунта

С _{орг} , %	рН КС1	S	Подвижные соединения		Валовое содержание	
			P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd	Hg
		ммоль(экв)/ 100 г	мг/кг			
1,9	7,85	50,4	92,3	38,5	0,72±0,16	0,070±0,002

Валовое содержание кадмия в почвогрунте было определено атомно-абсорбционным методом после вытеснения кадмия из почвы 5М азотной кислотой при 3-часовом кипячении. Ртуть была определена по методу ПНД Ф 16.1:2:2.2.80-2013, методика М 03-09-2013 «Определение содержания ртути в почвах, грунтах, донных отложениях и глинах» на анализаторе ртути Люмэкс «РА-915М» с использованием пиролитической приставки «ПИРО-915+» непосредственно в сухой измельченной аналитической пробе почвы. Помимо этого специальной подготовки образца не требовалось.

После уборки растений в них определялась концентрация кадмия и ртути атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией образца. Пробоподготовка растений к атомно-абсорбционному анализу кадмия была проведена методом мокрого озоления растений в смеси азотной и хлорной кислот (соотношение объемов кислот 4:1). Для определения Hg использовался анализатор ртути Люмэкс «РА-915М» с использованием пиролитической приставки «ПИРО-915+», определение проводили по методу ГОСТ Р 54639-2011 «Продукты пищевые и корма для животных». При этом предварительная подготовка образцов не требовалась.

Статистическая и математическая обработка результатов исследования проведена с использованием компьютерных программ Excel и Origin. Удельные скорости роста злаковых культур и выноса ими тяжелых металлов из почвы были определены по методике, описанной В.Ф. Дричко [38], основанной на использовании логистической функции при математической обработке полученных данных.

2.2.2 Лабораторный опыт с водной культурой по установлению динамики накопления кадмия овсом и пшеницей

В модельном лабораторном опыте с рулонной водной культурой [25] показана динамика накопления кадмия злаковыми культурами из питательного раствора, имитирующего почвенный раствор. Овес сорта «Аргамак» и пшеница сорта «Дарья» выращивали на стандартной питательной смеси Митчерлиха, сбалансированной по основным макроэлементам питания растений с начальным показателем рН 5,97. Дополнительно в смесь была введена соль $CdSO_4$ с тем расчетом, чтобы создать концентрацию кадмия 0,01 ммоль/л раствора, к которой растения проявляют резистентность [105]. Овес и пшеницу выращивали в стеклянных емкостях (сосудах) объемом 250 мл в течение 42 суток с момента прорастания семян. В каждый сосуд было размещено по 12 растений,

которые с момента закладки опыта крепились на фильтровальной бумаге, свернутой в рулон и опущенной в питательный раствор так, чтобы он не соприкасался с семенами. В период роста растений было сделано 9 отборов растительных проб – на 10, 14, 18, 23, 28, 31, 35, 38, 42 сутки роста, в четырех повторностях при выращивании пшеницы и пяти повторностях при выращивании овса.

Корни и надземную часть растений доводили до воздушно-сухого состояния. После в них определялась концентрация кадмия атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией образца. Пробоподготовка растений к спектрометрическому анализу была проведена методом мокрого озоления растений в смеси азотной и хлорной кислот (соотношение объемов кислот 4:1).

Статистическая и математическая обработка результатов исследования сделана с использованием компьютерных программ Excel и Origin. Динамика роста овса и пшеницы и динамика накопления кадмия растениями из раствора описаны с использованием логистической функции.

2.3 Вегетационный опыт по изучению зависимости накопления кадмия пшеницей от содержания фосфора в почве

Для выяснения роли фосфора в накоплении кадмия и меди растениями пшеницы был заложен вегетационный опыт в пятикратной повторности, схема опыта представлена в таблице 4. В опыте дозы фосфора различались от 0,025 до 0,1 г P_2O_5 /кг, для внесения макроэлемента был использован двойной суперфосфат. В качестве фона в почву были внесены азотные (аммиачная селитра) и калийные удобрения (хлористый калий).

В почву при закладке опыта был внесен раствор солей тяжелых металлов $Cd(CH_3COO)_2$ и $CuSO_4$. Раствор содержал кадмий и медь в таких концентрациях, при которых содержание Cd в почве возрастало на 1 мг/кг, Cu – на 33 мг/кг, т.е. с учетом фонового содержания почва была загрязнена

до уровня 1 ОДК (ориентировочно-допустимая концентрация) по Cd и до 0,5 ОДК по Cu (Таблица 5).

Таблица 4. Схема вегетационного опыта по изучению зависимости накопления кадмия пшеницей от содержания фосфора в почве

Варианты опыта	Содержание вариантов
1	N _{0,1} K _{0,1} - Фон
2	Фон + P _{0,025}
3	Фон+P _{0,05}
4	Фон+P _{0,1}

В опыте выращивали пшеницу сорта Дарья. Для постановки вегетационных опытов с почвенной культурой использовали сосуды Кирсанова вместимостью 5 кг. В каждом сосуде после прореживания было оставлено 15 растений пшеницы. Уборка растений произведена в фазу колошения.

Опыт был заложен на среднесуглинистой дерново-подзолистой почве, её агрохимическая характеристика представлена в таблице 5.

Почва характеризовалась высоким содержанием органического вещества, слабокислой реакцией среды (pH<5,5), повышенным содержанием подвижного фосфора и подвижного калия, потребность в известковании очень слабая. Исходя из значений всех перечисленных показателей, – степень окультуренности почвы приближается к высокой.

Таблица 5. Агрохимическая характеристика дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы

C _{орг} , %	pH _{кcl}	Hr	S	V, %	Подвижные соединения мг/кг		Валовое содержание, мг/кг	
		ммоль(экв)/100 г почвы			P ₂ O ₅	K ₂ O	Cd	Cu
5,9	5,54	1,05	29,0	95,0	164,2	150,0	0,88	33,1

Подготовка растительных образцов к определению макроэлементов питания растений (фосфора и калия) осуществлялась методом мокрого озоления посредством сжигания растительной пробы в смеси кислот (азотной и хлорной) в соотношении 4 части HNO_3 : 1 часть HClO_4).

Для определения тяжелых металлов растения были подготовлены методом сухого озоления. Сжигание проб растений осуществлялось в муфельной печи при $T=525\pm 25^\circ\text{C}$. Зола растений была растворена в слабой азотной кислоте. В приготовленных растворах в дальнейшем было определено содержание меди и кадмия на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией «АА-7000» и сделан пересчет на концентрацию тяжелых металлов в абсолютно-сухой массе растений.

Полученные в эксперименте данные были обработаны методами дисперсионного и корреляционного анализов.

2.4 Характеристики используемых в опытах злаковых культур

2.4.1 Биологические особенности пшеницы

Яровая пшеница – самоопыляющееся растение длинного дня. После всходов яровая пшеница сильно угнетается сорняками и медленно развивается. У твердой пшеницы корневая система характеризуется слабым развитием и пониженной способностью усваивать элементы питания. Число стеблей каждого растения от 1,22 до 2,0. Масса 1000 зерен 35-45 г, зерно крупное.

Благоприятная температура для прорастания зерен около 15°C . Жизнеспособные всходы появляются при температуре около $5-7^\circ\text{C}$. Яровая пшеница растение холодостойкое, всходы переносят непродолжительные заморозки до -10°C .

Так же яровая пшеница довольно устойчива и к высоким температурам, особенно при достаточной влажности почвы. Оптимальная t воздуха в период созревания $22...25^{\circ}\text{C}$. Температура выше 35°C и сухой ветер вкдёт к снижению качества зерна и общей урожайности и угнетает само растение. За период вегетации сумма активных температур составляет около 1700°C .

Продолжительность от всходов до кущения около 22 дней, к началу периода кущения первичные корни углубляются в почву на 50..55 см. Вторичные корни появляются только при достаточном количестве влаги в почве в зоне узла кущения в фазе 3-4 листьев (3-4 этап органогенеза). Продолжительность периода от кущения до выхода в трубку составляет 11-25 дней, от выхода в трубку до колошения около 15-20 дней. Сильная вариативность данных периодов зависит от многих факторов окружающей среды, таких как влажности почвы, условий питания, а так-же температуры воздуха. Вегетационный период яровой пшеницы в зависимости погодных условий, генетических особенностей сорта, района возделывания длиться 85-110 суток [117].

Потребление воды яровой пшеницей неравномерно в течение всего периода вегетации. Критические периоды по отношению к влажности почвы – это фаза онтогенеза выход в трубку – колошение, на которую приходится формирование репродуктивной системы (4-6 этапы).

По сравнению с другими зерновыми культурами яровая пшеница более требовательна к плодородию почвы и её механическому составу. Это следствие низкой усвояющей способностью корневой системы. Лучшими почвами для возделывания яровой пшеницы являются плодородные дерново-подзолистые почвы, каштановые и структурные черноземные.

Так-же яровая пшеница требовательна к кислотности почвы и плохо развивается на соленых и кислых почвах. Оптимальными являются почвы имеющих нейтральную или слабощелочную реакцию (рН КСl 6,0-7,5).

Из биологических особенностей яровой пшеницы можно так же отметить изреженность всходов данной культуры. Причиной такого явления

может быть недостаточная влажность (Характерно для южных и юго-восточных регионов), а так же образование корки в верхнем слое почвы. Другой причиной актуальной для южных регионах является повреждение всходов вредителями (шведской мухой, проволочником). Для северных регионов основная проблема в повышенной кислотности почв и повреждение всходов болезнями зерновых культур (фузариоз и др.) Как отмечалось ранее в фазе всходов яровая пшеница развивается медленно, поэтому так же основной проблемой при возделывании на ранних этапах роста и развития являются сорные растения [55, 88].

Сорт яровой пшеницы «Ленинградская-6» используемой в поставленных опытах включен в госреестр и рекомендован к использованию во 2-ом (Северо-Западном) регионе в который входит Ленинградская область (ЛО). Куст полупрямостоячий - промежуточный. Разновидность лютесценс. Масса 1000 зерен 31-39 г. Колос цилиндрический, средней плотности, белый. Зубец умеренно изогнут, очень короткий или короткий. Плечо закругленное, средней ширины. Зерновка окрашенная. Растение среднерослое. Соломина выполнена слабо. Восковой налет на колосе средний - сильный, на верхнем междоузлии соломины и влагалище флагового листа сильный. Средняя урожайность региона использования составляет 28,9 ц/га. Максимальная урожайность 57,5 ц/га получена в 2007 г. в ЛО. В полевых условиях мучнистой росой, бурой ржавчиной, пыльной головней поражен сильно. Относительно других сортов прибавка к стандарт-сортуре Красноуфимская-100 составила 5,0 ц/га при урожайности 41,4 ц/га, данные характерны для Ленинградской области. Среднеранний период вегетации 86 дней, созревает на 4-5 дней раньше сорта Красноуфимская-100.

Сорт яровой пшеницы «Дарья» используемой в поставленных опытах включен в госреестр и рекомендован к использованию в ЛО. Куст прямостоячий – полупрямостоячий. Разновидность лютесценс. Зерно яйцевидное, окрашенное, с хохолком средней длины. Масса 1000 зерен 33-38 г. Восковой налет на верхнем междоузлии соломины очень сильный, на

листовой пластинке флагового листа и влагалище сильный - очень сильный. Соломина выполнена слабо. Колос пирамидальный, средней плотности, белый. Зубец слегка изогнут, средней длины. Плечо закругленное, средней ширины.

Сорт среднеспелый, вегетационный период около 90 дней, созревает одновременно со стандарт-сортами «Лада» и «Прохоровка». Устойчив к полеганию, превышает указанные стандарты на 0,6-1,0 балла. Максимальная урожайность 72,6 ц/га получена в 2005 г. в Липецкой области. Средняя урожайность во Владимирской области составила 45,5 ц/га, превысив стандарт Лада на 7,3 ц/га. Средняя урожайность в Центральном и Центрально-Черноземном регионах составила 30-35 ц/га, на 3,9 ц/га выше среднего стандарта. В Орловской области средняя урожайность сорта - 48,5 ц/га, прибавка к среднему стандарту 6,8 ц/га. Является ценной пшеницей по хлебопекарным качествам.; Умеренно восприимчив к септориозу; Средне поражается мучнистой росой; восприимчив к пыльной и твердой головне, бурой ржавчине[114, 117].

Сорт яровой пшеницы «Сударыня» используемой в поставленных опытах включен в госреестр и рекомендован к использованию в ЛО. В настоящее время наблюдается расширение посевных площадей сорта по всем обозначенным реестром регионам РФ и республики Беларусь. Засухоустойчивость на уровне стандарта. Вегетационный период составляет около 78 дней, сорт среднеспелый, устойчив к полеганию.

Апробационные признаки: Масса 1000 зерен 29-40 г. Куст полупрямостоячий. Разновидность лютесценс. Восковой налет верхнем междоузлии соломины, на колосе и во влагалище флагового листа сильный. Плечо прямое, средней ширины. Зубец умеренно изогнут, короткий. Растение короткое — средней длины. Соломина выполнена слабо. Колос цилиндрический, средней плотности, белый. Остевидные отростки на конце колоса короткие. Зерновка окрашенная.

Сорт среднеранний. По качеству зерна сорт отнесен к наиболее

ценным пшеницам. В сортоиспытаниях в среднем за последние 9 лет устойчивость к полеганию сорта составила 8,4 балла по 9-ти балльной шкале, а максимальная урожайность достигала 62 ц/га. Раннеспелость этого сорта позволяет продвижению его в северные Нечерноземные районы. Сорт успешно возделывается в областях Волго-Вятского и Северо-Западного регионов. На серых лесных почвах Владимирской области продуктивность его по интенсивной технологии составляет 70 – 75 ц/га.

2.4.2 Биологические особенности овса

Овес (*Avena L.*) относится к семейству злаковых и является важнейшей зернофуражной культурой. Распространённый вид – овёс посевной (*A. Sativa.L.*).

Зерно овса содержит 9 – 11% белка, 4 – 6% жира, 40 – 56% крахмала. При этом является очень хорошим концентрированным кормом. Белки хорошо усваиваются животными содержат в себе необходимые аминокислоты. Содержание таких аминокислот, как лизин, аргинин и триптофан в овсе намного превышает содержание этих аминокислот в ячмене. Также в этой зернофуражной культуре содержатся много витаминов, в том числе и витамины группы В, которые особо необходимы для молодого животного организма. В 100 кг зеленой массы в чистом виде содержится 16,8 кормовой единицы и 2,5 кг перевариваемого протеина; она отличается сравнительно высоким содержанием кальция (0,123%) и фосфора (0,065%).

Хорошая овсяная солома по своим питательным свойствам более ценна, чем солома других зерновых. В овсяной мякине содержится больше протеина, жира, безазотистых экстрактивных веществ и меньше клетчатки, чем в мякине пшеницы и ржи. Мякина овса, не имея жестких остей, лучше используется, чем мякина ячменя.

Овес — культура, нетребовательная к теплу. Семена его начинают прорастать при температуре 1—2°C, однако для появления всходов требуется

более высокая температура (5—6°C). Культура влаголюбивая. Транспирационный коэффициент у этой культуры составляет 450-500. Самое высокое требование к увлажнению растения предъявляют примерно за 2 недели до выметывания (критический период). Вегетационный период овса (100-120 дней) почти такой же, как у яровой пшеницы. Эту культуру можно возделывать на различных почвах (песчаные, суглинистые, глинистые и заболоченные). Он может переносить повышенную кислотность (рН 5-6), что позволяет выращивать его при освоении торфяников и подзолистых земель в Нечерноземной зоне. Корневая система овса может извлекать из почвы фосфорную кислоту фосфоритов и другие труднорастворимые питательные вещества. Он очень хорошо отзывается на известкование почвы и внесение минеральных удобрений. Как и рожь, эта культура при достаточной влагообеспеченности может успешно выращиваться на песчаных почвах. В то же время солонцеватые почвы он переносит хуже, чем ячмень. Таким образом, по многим показателям овес можно считать более устойчивой культурой, чем пшеница и ячмень.

Для овса характерен длительный период поступления питательных веществ. В начальный период роста он сильно реагирует на использование N-удобрения. Потребность в K питания одинакова в течение всей вегетации. Потребность в P также как и N в основном проявляется на начальных этапах роста до образования узловых корней, на дальнейших этапах развития растения потребность в P распределена более равномерно. В период полной спелости большая часть N и P сосредоточена в зерне, тогда как K сосредоточен в соломе. Наибольшее значение среди элементов питания для овса является N. При его недостатке овес плохо развивается, снижается интенсивность его роста. N-удобрения значительно повышают урожай культуры и содержание белка в зерне. При этом N-удобрения в высоких дозах в условиях оптимальной влажности почвы могут привести к снижению урожая и сильному полеганию растений. K недостатку P в почве овес особенно чувствителен в ранние периоды роста, когда у него слабо развита

корневая система, а потребность в К увеличивается при больших урожаях в севооборотах, насыщенных техническими культурами и многолетними травами. Наибольшее поглощение К происходит на период выхода в трубку — выметывания [154, 159].

В опыте выращивали овёс сорта Скакун. Биологические особенности: сорт среднеспелый, ближе к среднераннему. Высота растений — 78-108см. Зерно крупное, выровненное, пониженной пленчатости. Содержание белка 13,3-15,9%, пленчатость 22-29%. Масса 1000 зерен — 35–41 г. Средняя урожайность 6,2 тонн с гектара.

Сорт обладает широкой экологической пластичностью, что позволяет получать стабильно высокий урожай в различных почвенно-климатических условиях. Сорт включен в госреестр и рекомендован к использованию в ЛО, отличается повышенной засухоустойчивостью, устойчивостью к полеганию и осыпанию зерна, устойчивостью к поражению корончатой ржавчиной и пыльной головней.

Овес Скакун отзывчив на повышение агрофона, пригоден для возделывания по интенсивной технологии.

Сорт овса «Аргамак» включен в госреестр и рекомендован к использованию в ЛО. Данный сорт характеризуется среднеспелостью, поскольку период вегетации составляет от 76 до 96 дней. Масса 1000 семян от 32 до 36 грамм. Урожайность: до 60 центнера с гектара. Сортвые особенности: устойчивость к полеганию, засухоустойчив, обладает высокой натурой зерна, высокий потенциал продуктивности, отзывчив на минеральные удобрения, в полевых условиях отмечена устойчивость к заболеванию — пыльная головня. Сорт включен в Госреестр и рекомендован для возделывания в ЛО.

Сорт «Аргамак» интенсивного типа, отзывчив на внесение минеральных удобрений, высокую культуру земледелия, хороший предшественник. Потенциальная урожайность сорта достигает 9 т/га. В среднем за три года она составила в конкурсном сортоиспытании Фаленской

селекционной станции 6 т/га.

Форма куста прямостоячая, стебель прочный, средней толщины. Высота стебля 61 - 98 см. Метелка полусжатая. Колосковые чешуи средней длины и ширины. Число зерен в метелке 33-72. Зерно среднеплоидного типа, белое. В засушливые годы до 15% зерен приобретают короткие нежные ости. Пленчатость 24,1%. Масса 1000 зерен 32–36 г. Натура 490 г/л. Зерно выравненное. Обладает высокими пищевыми качествами, оценка вкуса и цвета каши 5 баллов. Содержание белка в зерне 14,6%. Выход крупы 65 - 73%. Внесен в список ценных по качеству сортов (патент № 0253).

Глава 3

НАКОПЛЕНИЕ КАДМИЯ И РТУТИ ЗЛАКОВЫМИ КУЛЬТУРАМИ ПРИ РАЗНЫХ УСЛОВИЯХ ПРОИЗРАСТАНИЯ

3.1 Полевой опыт. Влияние известкования почвы на накопление кадмия и ртути пшеницей яровой из дерново-подзолистой почвы

3.1.1 Изменение физико-химических свойств почвы после известкования

При увеличении дозы доломитовой муки в диапазоне 1,0–9,0 т/га гидролитическая кислотность почвы снизилась в 3 раза по сравнению с контролем (Таблица 6), обменная кислотность дерново-подзолистой почвы изменилась от кислой к нейтральной. Статистическая обработка показала зависимость показателей рН почвы от дозы доломитовой муки с высокой степенью корреляции данных показателей. При этом статистически значимое снижение гидролитической кислотности по сравнению с контролем отмечено только в вариантах с небольшими дозами доломитовой муки 0,2–0,6 полной дозы доломитовой муки (1–3 т/га).

Обнаружена тенденция снижения содержания валового азота в почве при ее известковании (Таблица 6), и снижения подвижного калия (Рисунок 4), однако коэффициенты корреляции между дозами известки и изучаемыми показателями не существенны на 5% уровне значимости.

Содержание подвижных соединений фосфора в почве достоверно уменьшилось в 2,2 раза, при увеличении дозы доломитовой муки от 1,0 до 9,0 т/га, что, вероятно, связано со снижением растворимости минеральных фосфатов при уменьшении кислотности почвы.

Таблица 6. Физико-химическая характеристика дерново-подзолистой почвы после уборки опыта

Варианты	Доза CaCO ₃ , т/га	рН КCl	Нг	N _{вал}	C _{орг}	Нг	Cd
			ммоль /100 г	%	%	валовое содержание, мкг/кг	
1. NPK – фон (контроль)	-	5,17	2,29 ±0,43	0,30 ±0,02	4,38 ±0,06	<u>0,061</u> ^a 0,013 ^b	<u>0,471</u> ^a 0,114 ^b
2. Фон + 0,2 Д	1,0	5,81	1,48 ±0,28	0,32 ±0,03	4,82 ±0,11	<u>0,064</u> 0,014	<u>1,129</u> 0,305
3. Фон + 0,6 Д	3,0	6,11	0,88 ±0,22	0,31 ±0,01	4,98 ±0,17	<u>0,059</u> 0,011	<u>0,504</u> 0,147
4. Фон + 1,0 Д	5,0	6,08	0,79 ±0,13	0,30 ±0,04	4,68 ±0,12	<u>0,060</u> 0,009	<u>0,755</u> 0,152
5. Фон + 1,4 Д	7,0	6,26	0,79 ±0,11	0,30 ±0,03	4,59 ±0,09	<u>0,054</u> 0,009	<u>0,610</u> 0,124
6. Фон + 1,8 Д	9,0	6,24	0,75 ±0,13	0,29 ±0,03	4,33 ±0,02	<u>0,059</u> 0,005	<u>0,777</u> 0,131
Корреляция с дозой извести (R)	-	0,86*	-0,81	-0,75**	-0,23	-0,003	0,516

Примечание: а - среднее значение, b - стандартное отклонение, * - значение существенно на уровне значимости 0,05, ** - значение существенно на уровне значимости 0,1

Значения валового содержания Cd и Hg в почве после закладки опыта) входили в диапазон варьирования значений этого показателя до закладки опыта, таким образом, используемые в опыте минеральные удобрения и известь, не загрязнили почву этими микроэлементами (Таблица 2, 6).

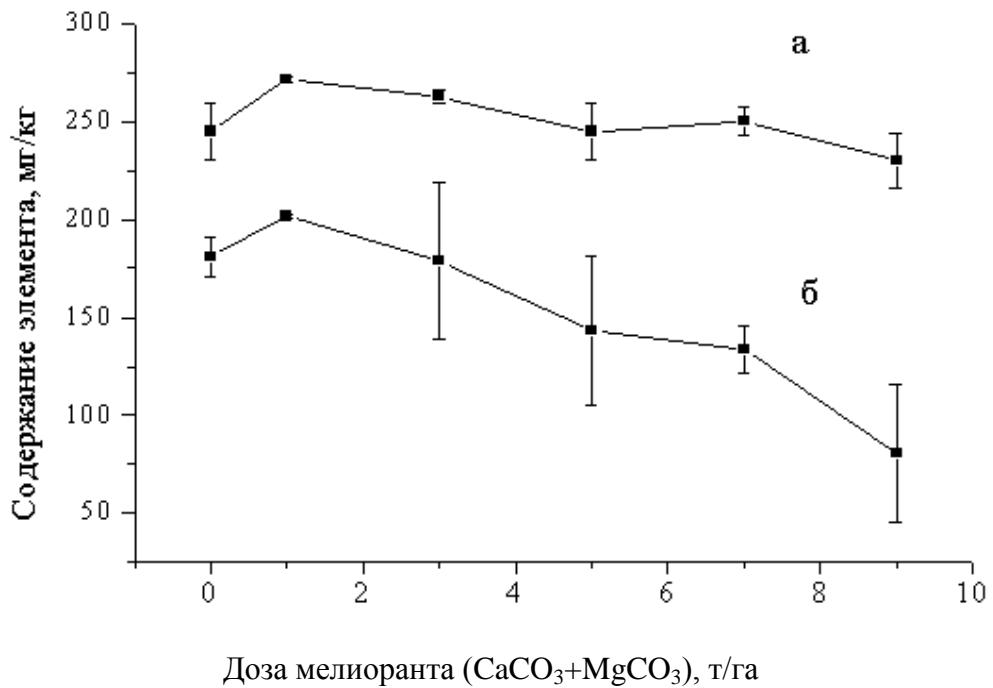


Рисунок 4. Зависимость содержания подвижных соединений фосфора и калия в почве от дозы доломитовой муки: а - K₂O (R=-0,58); б - P₂O₅ (R=-0,91)

3.1.2 Урожайность растений пшеницы в полевом опыте

Наиболее благоприятная кислотность почвы для возделывания пшеницы составляет pH_{KCl} 6–7, допустимая pH_{KCl} 5–8 [6]. Результаты наших исследований показывают, что после известкования почвы её кислотность, начиная с варианта, где доза доломитовой муки составила 3,0 т/га (0,6 Д), соответствовала зоне оптимума выращиваемой культуры. В этом варианте сырая и сухая надземная биомасса пшеницы, а также масса зерна пшеницы были достоверно выше, чем в контроле (Рисунок 5, Рисунок 6). При дальнейшем повышении дозы мелиоранта продуктивность растений не изменялась. Корреляционная линейная связь между дозой доломитовой муки и массой зерна пшеницы низкая $R= 0,475$. Теснота связи между дозой доломитовой муки и надземной биомассой пшеницы в целом заметно выше (Рисунок 4), но в обоих случаях недостоверна на уровне значимости 5%.

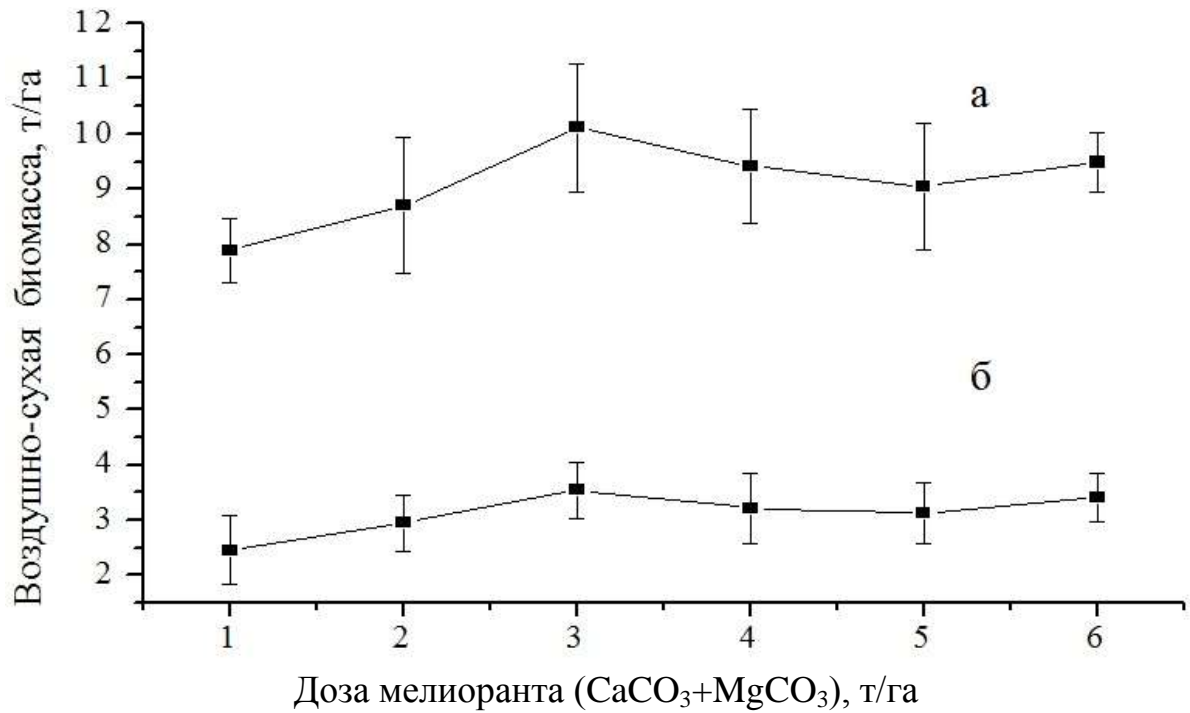


Рисунок 5. Зависимость надземной биомассы пшеницы от дозы доломитовой муки: а - сырая масса ($R=0,723$) б - сухая масса ($R=0,645$)

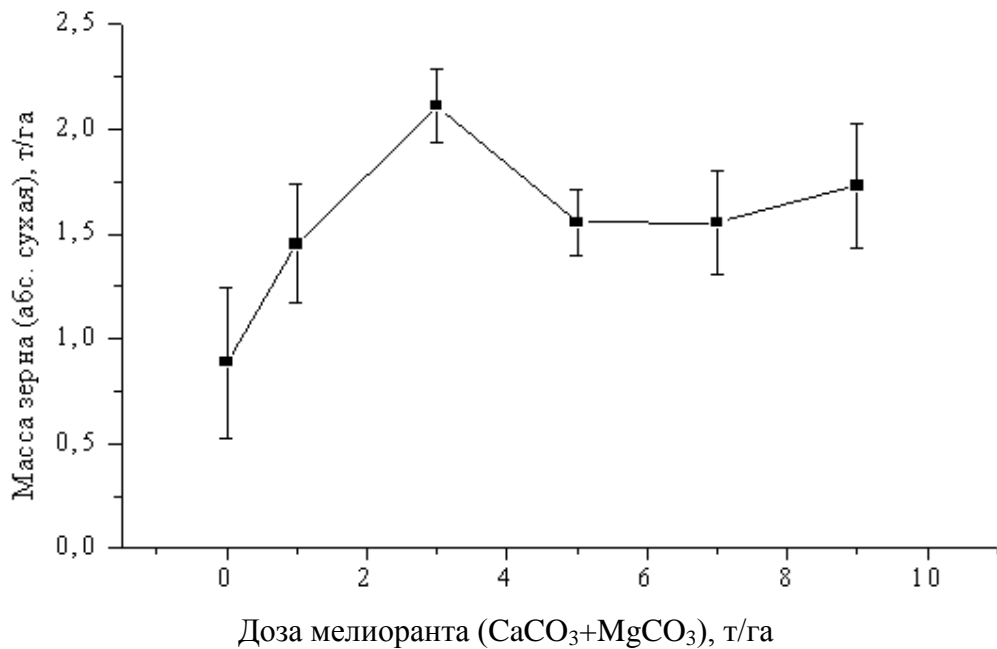


Рисунок 6. Зависимость абсолютно-сухой массы зерна пшеницы от дозы доломитовой муки ($R=0.475$) ($НСР_{05}=0,71$ т/га)

Корреляционная зависимость показателей биомассы пшеницы от кислотности почвы более тесная, чем от дозы доломитовой муки (Таблица 7). Между надземной массой пшеницы и гидролитической кислотностью почвы установлена достоверная отрицательная корреляционная связь.

Таблица 7. Корреляционная зависимость между биомассой растений пшеницы и агрохимическими показателями почвы

Показатели	pH _{KCl}	Hг	Подвижный фосфор	Подвижный калий
Общая сырая биомасса	0,818	-0,843*	-0,625	-0,286
Общая сухая биомасса	0,893*	-0,914*	-0,454	-0,051
Масса зерна	0,809	-0,837*	-0,325	0,028

Примечание: * - достоверная корреляционная связь на уровне значимости 0,05

В эксперименте не отмечено существенного изменения содержания ртути в соломе пшеницы при возрастании дозы доломитовой муки (Таблица 8), среднее по опыту значение – 10,01 мкг/кг. Концентрация серы в соломе пшеницы снижалась с увлечением дозы доломитовой муки, однако корреляционная связь недостоверна на уровне значимости 5%. Содержание ртути в зерне пшеницы было ниже предела обнаружения атомно-абсорбционного спектрометра (<2,5 мкг/кг).

Статистический анализ выявил снижение концентрации Cd в зерне пшеницы при увеличении дозы доломитовой муки. Полная доза мелиоранта – 1,0 Д (5 т/га) была наиболее эффективной, т.к. в 5 раз снижала содержание Cd в зерне пшеницы.

Для оценки накопления химических элементов растениями из почвы удобно использовать коэффициент накопления (КН) элемента, т.е. отношение содержания элемента в возделываемой культуре к их общему (валовому) содержанию в почве. С ростом дозы используемого мелиоранта коэффициенты накопления ртути вегетативной массой растений из дерново-

подзолистой почвы медленно возрастали, а КН Cd – снижались (Рисунок 7). Значения КН Cd близки к ожидаемым для пшеницы, произрастающей на дерново-подзолистой почве [108], КН Hg – примерно в 10 раз выше ожидаемых показателей [145].

Таблица 8. Содержание химических элементов в соломе и зерне пшеницы, мкг/кг

Варианты	Солома			Зерно
	Hg	Cd	S	Cd
1.НПК – фон	7,53±0,79	62,2±13,7	56000	35,60±9,25
2. Фон + 0,2 Д	11,73±1,76	63,0±13,2	63000	33,00±6,13
3. Фон + 0,6 Д	8,83±1,86	33,4±7,7	42000	31,75±6,78
4. Фон + 1,0 Д	11,30±2,70	40,1±8,9	56500	7,65±2,17
5. Фон + 1,4 Д	9,80±3,44	45,0±8,8	38500	12,05±2,94
6. Фон + 1,8 Д	10,88±3,40	41,9±9,4	32000	16,40±3,61
R (от дозы CaCO ₃)	0,390	-0,629	-0,810	-0,805

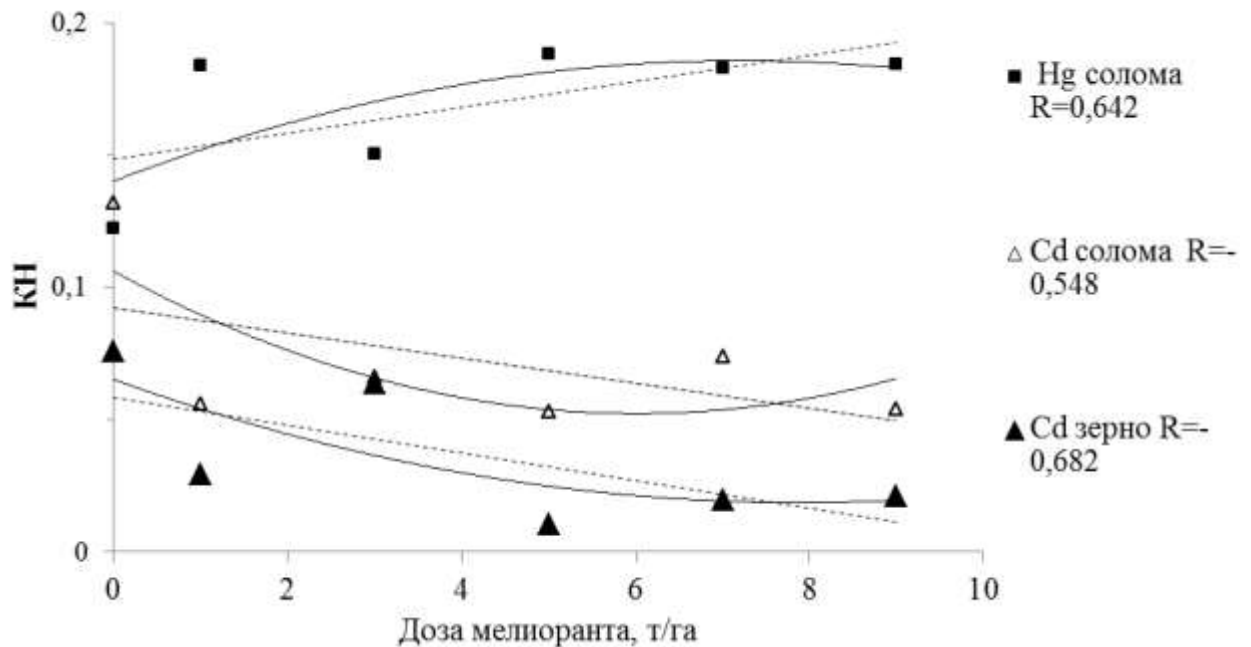


Рисунок 7. Зависимость коэффициентов накопления кадмия и ртути в растениях пшеницы от дозы доломитовой муки

КН Cd в соломе пшеницы более чем в 2 раза меньше, чем показатели накопления Hg. Коэффициенты накопления Cd в зерне в 1,7-6,9 раза (в среднем – в 4,8 раза) меньше, чем в соломе пшеницы (Рисунок 7). Обнаружена тесная корреляционная связь между показателями кислотности почвы и коэффициентами накопления Cd в соломе и зерне пшеницы (Таблица 9). Увеличение дозы извести в 9 раз снижало КН Cd в растениях из дерново-подзолистой почвы пшеницы в 2,2 раза.

Таблица 9. Коэффициенты линейной корреляции между коэффициентом накопления тяжелых металлов растениями и показателями кислотности

ПОЧВЫ

Показатели	Hg	pH _{KCl}
КН Cd (зерно)	-0,686	0,735
КН Cd (солома)	0,836*	-0,842*
КН Hg (солома)	-0,746	0,775

Примечание: * - достоверная корреляционная связь при $p = 0,05$

Содержание ртути в зерне существенно не различалось и составило в среднем по опыту $0,8 \pm 0,3$ (мкг·кг⁻¹). При этом КН ртути в зерне пшеницы в среднем в 12,4 раза меньше, чем в соломе.

Изучение корреляционной зависимости между КН Hg в соломе пшеницы и показателями кислотности почвы выявило некоторое увеличение доступности ртути для растений при снижении кислотности среднесуглинистой дерново-подзолистой почвы (Таблица 9).

Таким образом, несмотря на то, что Cd и Hg являются химическими элементами-аналогами, их накопление пшеницей из дерново-подзолистой почвы не подчиняется общим закономерностям и по-разному откликается на снижение кислотности почвы при её известковании.

3.2 Динамика накопления кадмия и ртути злаковыми культурами

3.2.1 Вегетационный опыт. Динамика накопления кадмия и ртути овсом и пшеницей из почвогрунта

Отдельные этапы жизненного цикла растений характеризуются различной интенсивностью их роста. Это положение устанавливается во всех опытах и наблюдениях [98]. Скорость роста связана с видовой спецификой растения, условиями его жизни и в первую очередь условиями его питания. Исследования В. Ф Дричко с соавторами показано, что динамика массы однолетних растений может быть описана логистической функцией [38]:

$$M(t) = \frac{M_{max}}{1 + \left[\frac{M_{max}}{M_0} - 1 \right] e^{(-\mu t)}}, \quad (1)$$

где M_{max} – максимально возможная масса растений, г/сосуд; M_0 – некоторая начальная масса растений, г/сосуд; μ – константа удельной скорости накопления массы растений в экспоненциальный период их роста, сут⁻¹, t – время, прошедшее от момента прорастания зерна, сут.

Пробы растений отбирались в динамике роста злаковых культур. Время отбора проб соответствовало разным фенологическим фазам роста зерновых культур (Таблица 10). Окончание опыта соответствовало фазе восковой спелости пшеницы и молочной спелости овса. Рост овса и пшеницы на техногенном загрязненном тяжелыми металлами почвогрунте хорошо описывался S-образной кривой (Рисунок 8).

В соответствии с результатами дисперсионного анализа биомасса овса существенно увеличивалась на 26, 42 и 70 сутки по сравнению с предыдущим периодом роста, что соответствовало фазам кущения, выхода в трубку и выметывания метелки. Биомасса пшеницы существенно возрастала в течение вегетационного периода 2 раза: на 31 сутки (начало фазы выхода в трубку), на 59 сутки (конец фазы колошения).

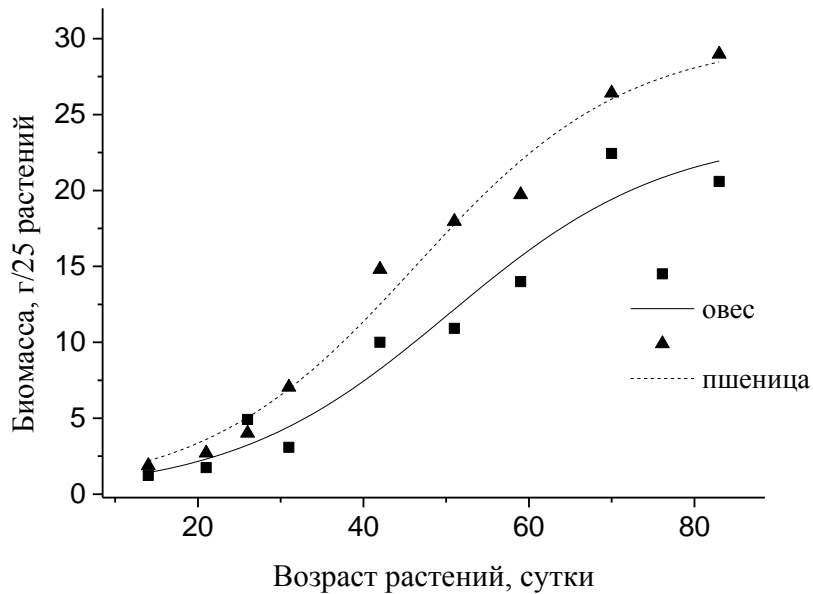


Рисунок 8. Динамика воздушно-сухой массы зерновых культур в вегетационном опыте

(НСР₀₅ по массе овса 2,44 г/сосуд, пшеницы 2,38 г/сосуд)

Таблица 10. Временные точки отбора проб растений овса и пшеницы

Возраст растений, сутки	Фенофаза	
	Пшеница	Овёс
14	Всходы	Всходы
21	Кущение	Кущение
26		
31		
42	Выход в трубку	Выход в трубку
51	Колошение	
59		Молочная спелость
70		
83	Восковая спелость	Молочная спелость

Показатели логистической функции (1) были рассчитаны в программе «Origin» и представлены в Таблице 11. В процессе моделирования

оптимальный набор параметров функции устанавливается по максимальным коэффициентам детерминации данных.

Таблица 11. Показатели логистической функции динамики накопления массы и выноса химических элементов растениями

Масса растений		Вынос элементов		
показатель	значение	показатель	значение	
			Cd	Hg
овес				
M_0 , г/25 растений	0,50	A_0 , мкг/25 растений	0,20	0,05
M_{max} , г/25 растений	23,80±3,31	A_{max} , мкг/25 растений	22,1±5,7	0,44±0,06
μ , сут ⁻¹	0,076±0,019	ε , сут ⁻¹	0,236	0,050
T , сут	9,1	T , сут	2,9	13,8
R^2	0,98	R^2	0,98	0,97
пшеница				
M_0 , г/25 растений	0,77	A_0 , мкг/25 растений	-	0,1
M_{max} , г/25 растений	30,05±2,01	A_{max} , мкг/25 растений	25,7±4,2	0,44±0,07
μ , сут ⁻¹	0,079±0,011	ε , сут ⁻¹	0,130	0,069
T , сут	8,77	T , сут	5,3	10,0
R^2	0,99	R^2	0,93	0,79

Принимая во внимание, что масса 1000 зерен овса или пшеницы составляет около 40 г, показатель M_0 в пересчете на 1 растение сопоставим с массой 1 зерна пшеницы и овса.

Удельные скорости роста двух злаков в экспоненциальный период в нашем опыте существенно не различались. По литературным данным [108],

этот показатель, полученный для пшеницы, выращиваемой на дерново-подзолистой и торфяной низинной почвах, был в среднем в 1,6 раза выше, чем в данном опыте, при выращивании злаков на техногенном почвогрунте с высоким значением рН. По-видимому, сложившиеся в опыте условия среды были близки к пределам выживаемости овса и пшеницы, в связи с чем удельная скорость роста сельскохозяйственных культур была ниже их физиологических возможностей.

Экспоненциальный период роста растений, представляющий собой начальную стадию роста и развития растений, составил 21 сутки и охватил физиологические фазы всходов и начало кущения злаков. Период (T) удвоения массы растений овса и пшеницы в этот период был рассчитан по формуле (2) и составил в среднем 9 суток для обеих культур [38]:

$$T = 0,693/\mu. \quad (2)$$

Динамика изменения концентрации ТМ в злаковых культурах показана на рисунке 9 и рисунке 10. Содержание тяжелых металлов в растениях снижалось в период роста растений. Различие по концентрации кадмия в вегетативной массе овса от максимума к минимуму составило 12 раз, пшеницы – в 7 раз. Различие по содержанию Hg в биомассе овса в течение роста культуры составило 7 раз, в биомассе пшеницы 5,4 раза.

Содержание кадмия в зерне злаковых культур было определено на последней временной точке опыта, для овса и пшеницы оно составило 0,62 и 0,65 мг/кг сухой массы, что на 28% меньше, чем в вегетативной массе этих культур.

Различие между содержанием ртути в зерне и соломе злаковых культур было сильнее выражено. Так, содержание Hg в зерне овса было в 4 раза меньше, чем в вегетативной массе того же срока роста (83 дня), а содержание Hg в зерне пшеницы – в 11,5 раз меньше.

Концентрации кадмия и ртути в почвогрунте после загрязнения составляли $1,7 \pm 0,7$ и $1,1 \pm 0,4$ мг/кг соответственно. На этом основании были

рассчитаны коэффициенты накопления тяжелых металлов, как отношение их концентраций в растениях и в почве (Таблица 12). Средние значения коэффициентов накопления Cd в пшенице за период ее роста в 39 раз выше коэффициентов накопления Hg, в овсе – в 60 раз. Таким образом, кадмий обладает значительно большей подвижностью в системе почва-растение, чем ртуть.

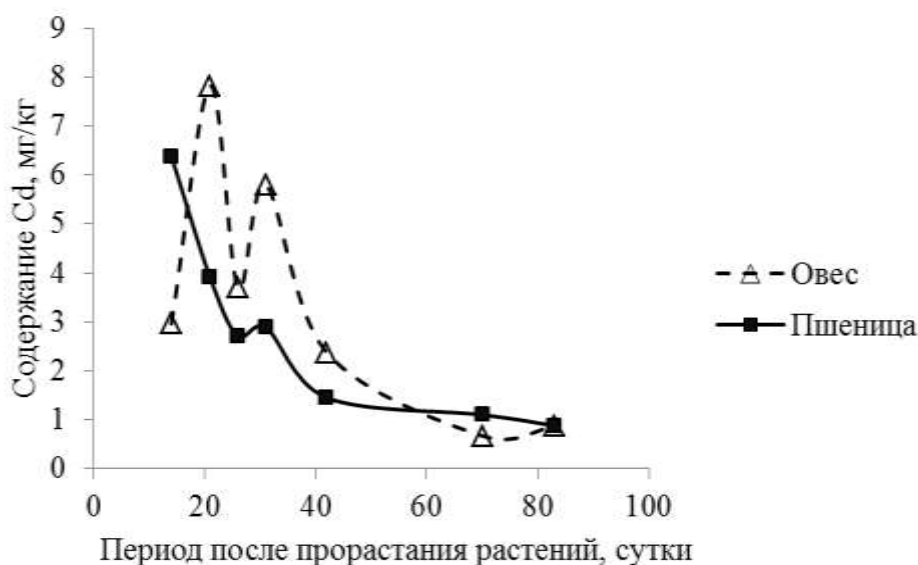


Рисунок 9. Динамика содержания кадмия в злаковых культурах

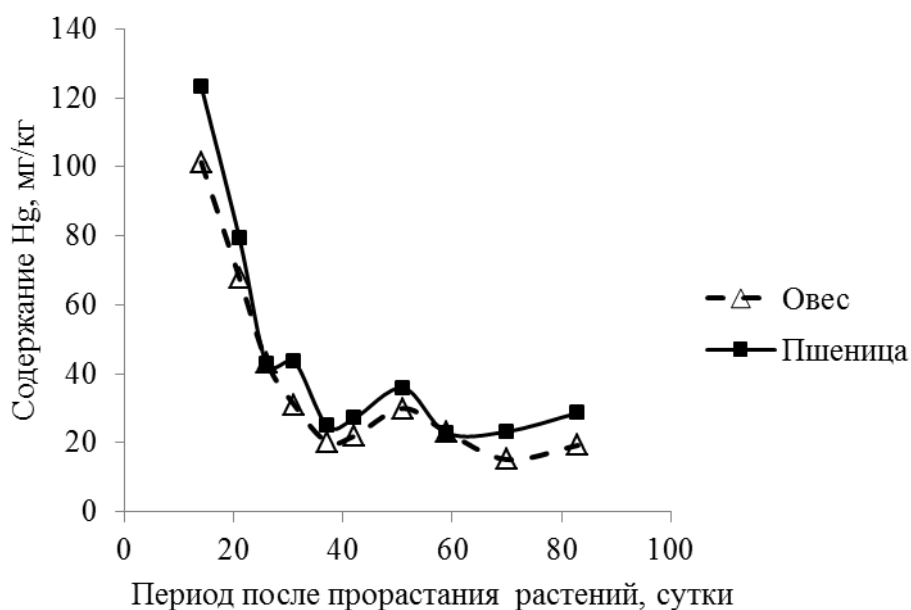


Рисунок 10. Динамика содержания ртути в злаковых культурах

Вынос элементов растениями из почвы рассчитан как произведение массы растений на концентрацию элемента и представлен на рисунке 11 и рисунке 12.

В нашем эксперименте в почвогрунт были внесены сравнимые количества тяжелых металлов, однако их вынос злаковыми культурами существенно различался.

Таблица 12. Коэффициенты накопления тяжелых металлов
злаковыми культурами из техногенного почвогрунта

Период после прорастания растений, сутки	Овес		Пшеница	
	Cd	Hg	Cd	Hg
14	1,74	0,092	3,75	0,112
21	4,60	0,062	2,29	0,072
26	2,17	0,039	1,59	0,039
31	3,41	0,028	1,70	0,040
37	-	0,018	-	0,023
42	1,39	0,020	-	0,025
51	-	0,027	0,85	0,033
59	-	0,021	-	0,021
70	0,39	0,014	0,65	0,021
83	0,51	0,018	0,52	0,026
среднее	2,03	0,034	1,62	0,041

Динамика выноса химических элементов растениями из почвы, также как и набор массы растениями во времени, может быть описана S-образной логистической функцией [38, 108, 48, 54]:

$$A(t) = \frac{A_{max}}{1 + \left[\frac{A_{max}}{A_0} - 1 \right] e^{(-\varepsilon t)}}, \quad (3)$$

где A_{max} – максимальный вынос химического элемента растениями, мг/сосуд; A_0 – начальный вынос химического элемента в момент прорастания зерна, мг/сосуд; ε – удельная скорость выноса химического элемента растениями в экспоненциальный период выноса, сут⁻¹; t – время, сут.

Как показал математический анализ данных, вынос кадмия и ртути злаковыми растениями из почвогрунта в период роста растений до 83 суток после прорастания хорошо описывается логистической функцией (Рисунок 11, 12). Показатели логистической функции, характеризующие вынос ТМ злаковыми культурами, представлены в таблице 11.

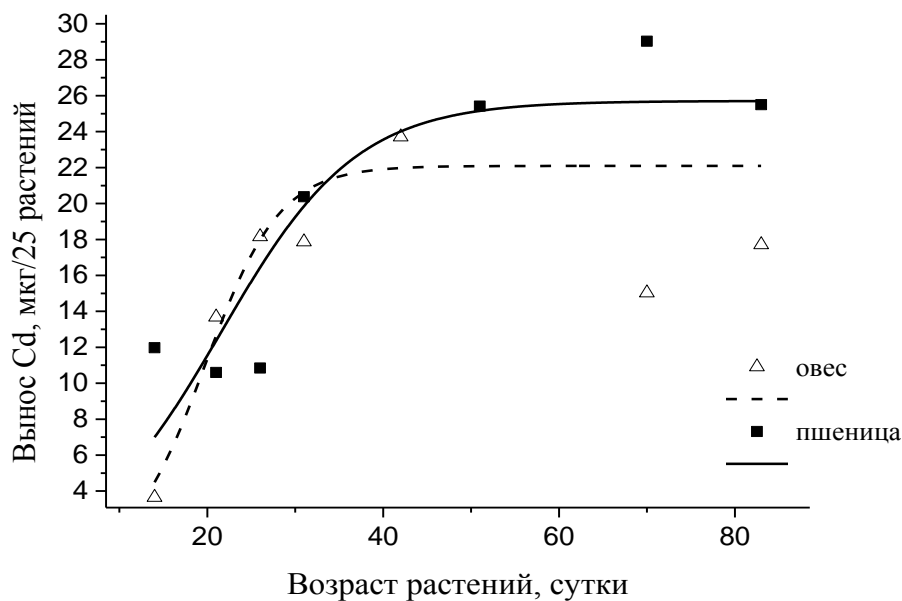


Рисунок 11. Вынос кадмия злаковыми культурами из почвогрунта

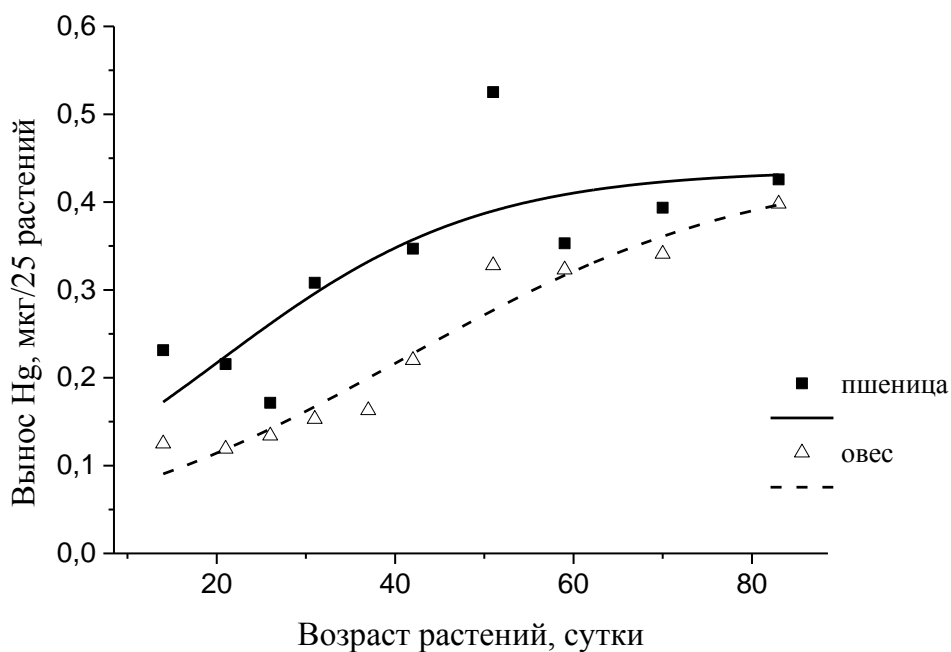


Рисунок 12. Вынос ртути злаковыми культурами из почвогрунта

Удельная скорость выноса кадмия овсом (ϵ) в 1,8 раз больше, чем пшеницей, удельные скорости выноса ртути овсом и пшеницей различаются не значительно.

Удельная скорость выноса ртути овсом из почвогрунта ниже, чем кадмия в 5 раз, а для пшеницы – в 2 раза.

В опытах с бобовыми культурами показано [119], что вынос ртути растениями составляет 0,4-1,4 % от внесенного в почву количества. В нашем опыте максимальный вынос ртути овсом и пшеницей из почвогрунта (A_{max}) из почвогрунта составил в среднем 0,01%, кадмия – 0,30% (Таблица 11).

Показатель максимального выноса Cd овсом и пшеницей из почвогрунта (A_{max}) выше, чем аналогичный показатель выноса Hg в 50-60 раз.

Значение показателя A_o , характеризуемого в предыдущих научных работах как «содержание элемента в «активной» массе зародыша семян» [38], сильно варьирует по опыту, что может быть связано со случайными погрешностями, которые не позволяют выявить более точные значения этой крайне незначительной по размеру величины. Смысловая нагрузка этого показателя к настоящему моменту до конца не выяснена. Можно предположить, что A_o – это то количество элемента, которое попадает в растение из почвы в момент набухания и прорастания зерна. Результаты математической обработки данных вегетационного опыта показали, что зерно злаковых культур содержало при прорастании в 2-4 раз больше Cd, чем Hg.

Период удвоения (T) выноса Cd овсом в 5 раз выше, чем выноса Hg. Период удвоения выноса Cd пшеницей в 2 раза выше, чем период удвоения выноса Hg. По-видимому, это объясняется генетическими особенностями растений и механизмами закрепления металлов в твердой фазой почве

Согласно литературным данным, содержание кадмия в почвенном растворе минеральной почвы с 30% влажностью составляет менее 1% от его валового количества [164]. Однако по сравнению с ртутью кадмий

относительно подвижен в почве, менее прочно закрепляется ее твердой фазой, образуя, например, водорастворимые комплексные соединения с фульвокислотами, что для ртути не характерно [128, 132]. В почвах, как правило Hg связана с гумином и гумусными кислотами, которые являются основной ртуть-депонирующей фазы. В органических соединениях ртуть образует прочные ковалентные связи с серой [177].

Природные соединения кадмия не обладают летучестью. Микробиологическая деятельность может преобразовать Me-органический комплекс ртути (II) в элементарную ртуть с последующей миграцией Hg в биосферу путем испарения [170]. Это может приводить к самопроизвольной очистке почвы от данного металла. Образование метильных производных ртути приводит к существенному возрастанию летучести. При этом оказывается, что интенсивность испарение Hg-содержащих соединений с поверхности почвы зависит от ее генезиса. Так, по данным [170] при одинаковой исходной концентрации (1 мг/кг) за 6 дней с поверхности глинистой и песчаной почв испарялось, соответственно; 43 % и 25 % Hg-содержащих соединений.

Эти различия в поведении ртути и кадмия в почве могут в некоторой степени объяснить общую для двух злаковых культур низкую доступность ртути из почвогрунта по сравнению с кадмием.

3.2.2 Динамика накопления кадмия овсом и пшеницей в опыте с водной культурой

В опыте с водной культурой изучалась динамика набора массы овса и пшеницы. Рост злаковых культур хорошо описывается S-образной кривой, хотя обе культуры находились в фазе проростков и начала кущения (Рисунок 13). По литературным данным [98], S-образные кривые получают при

графическом изображении скорости роста растения на отдельных этапах онтогенеза.

Статистическая обработка данных показала, что существенные различия между массой пшеницы и овса наблюдались на 38 и 42 сутки их роста, когда надземная масса пшеницы превышала в 1,24-1,32 раза массу овса.

Динамику роста корневой системы растений также можно описать S-образной кривой. Достоверное увеличение массы корней овса отмечено на 18 сутки роста по сравнению с предыдущими временными значениями, достоверное увеличение массы корней пшеницы – на 28 сутки роста. В более поздний период существенных различий по массе корней не наблюдалось (Рисунок 14).

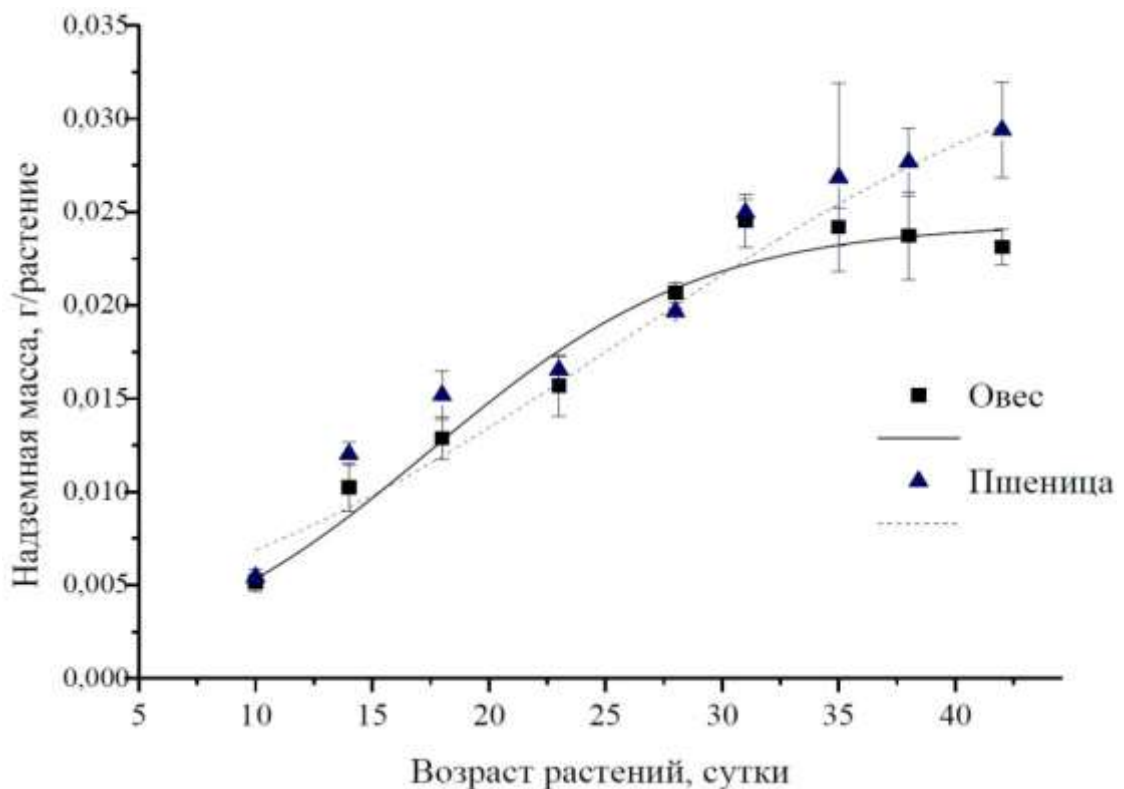


Рисунок 13. Динамика воздушно-сухой массы надземной части злаковых культур в опыте с водной культурой

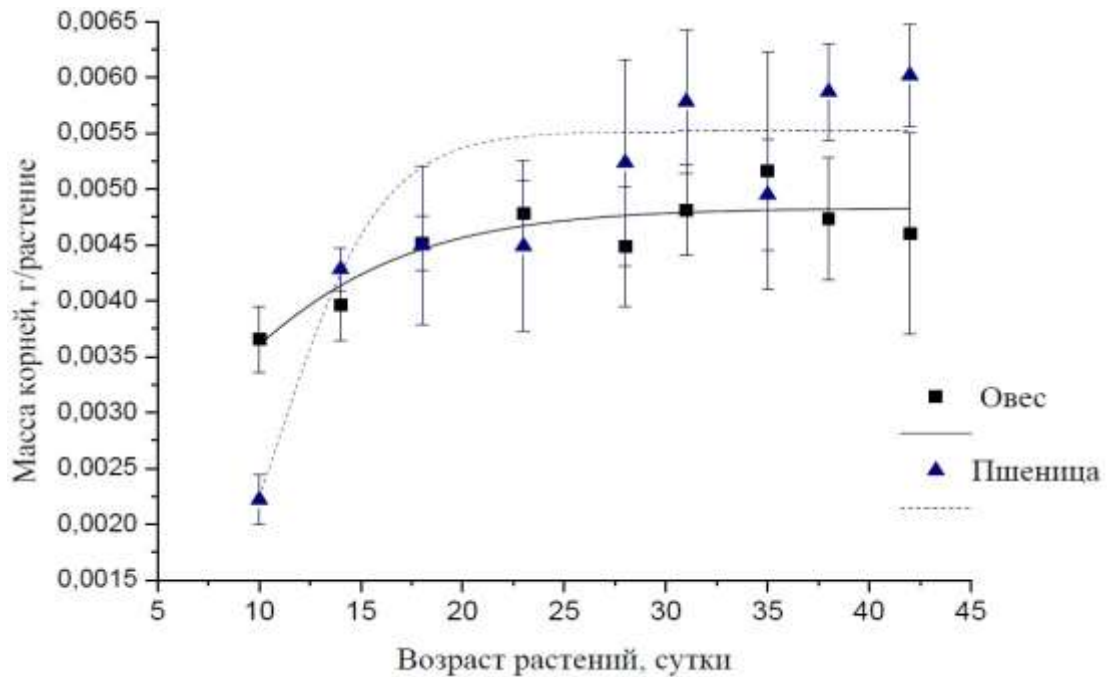


Рисунок 14. Динамика воздушно-сухой массы корней овса и пшеницы в опыте с водной культурой

Результаты математической обработки динамики массы растений в рамках логистической функции (1) приведены в Таблице 12. Потенциально возможная максимальная масса пшеницы выше, чем овса. M_{\max} надземной части овса больше, чем M_{\max} корневой системы в 5,2 раза, у пшеницы эти различия составили 5,9 раза.

Удельные скорости роста проростков и корней овса на экспоненциальной (начальной) стадии роста, практически не имели различий, их прирост составлял $0,159-0,168 \text{ сут}^{-1}$. Надземная биомасса пшеницы возрастала значительно медленнее, чем биомасса овса. Удельная скорость роста корней пшеницы была в 1,7 раза выше, чем проростков. Периоды удвоения биомассы проростков злаковых растений (T) имели существенные различия. У пшеницы удвоение надземной массы занимало в 1,5 раза больше времени, чем у овса.

Сравнивая показатели роста злаков на питательном растворе (Таблица 13) и на почвенном субстрате (Таблица 11), можно сделать вывод, что

удельная скорость роста овса на питательном растворе была в 2 раза выше, пшеницы – в 1,3 раза выше, чем на почвогрунте. Периоды удвоения биомассы растений (T) в опыте с водной культурой соответственно были короче, чем в опыте с почвенной культурой.

Таблица 13. Показатели логистической функции роста растений в опыте с водной культурой

Часть растения	Показатели	Овес	Пшеница
Надземная часть	M_{max} , г/растение	0,025±0,001	0,033±0,004
	M_0 , г/растение	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
	μ , сут ⁻¹	0,159±0,023	0,102±0,024
	T , сут	4,4±0,64	6,7±1,34
Корни	M_{max} , г/растение	0,0048±0,0001	0,0056±0,0003
	M_0 , г/растение	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$0,76 \cdot 10^{-3}$
	μ , сут ⁻¹	0,168±0,084	0,174±0,074
	T , сут	4,1±2,0	4,0±1,7

Содержание Cd в злаковых культурах представлено в Таблице 13. В корнях овса оно в 1,45-7,33 раза выше, чем в надземной части, в корнях пшеницы в 4,6-14,6 раза выше.

Отсутствие почвы способствовало формированию высоких значений КН кадмия, которые в данном опыте на 1-2 порядка выше, чем в опыте с почвенной культурой (Таблица 15).

В надземной части овса КН кадмия в 1,1-3,2 раза больше, чем пшеницы. Как показали результаты опыта, корневая система пшеницы является хорошим барьером для проникновения токсиканта в надземные органы. В ее корнях Cd накапливается в 1,2-1,5 раза больше, чем в корнях овса. Корреляционный анализ показал, что между КН Cd овсом и массой растений в течение роста культуры наблюдалась несущественная

положительная связь. Накопление Cd в зеленой массе пшеницы и в её корнях было тесно связано с набором массы этих частей растений.

Таблица 14. Содержание кадмия в надземной части растений в опыте с водной культурой (мг/кг абс. сух. массы)

Возраст растений, сутки	Овес		Пшеница	
	надземн. масса	корни	надземн. масса	корни
10	52,1±10,6	127,9±22,8	16,3±1,8	237,2±44,2
14	99,9±21,0	144,8±21,1	43,4±8,0	-
18	97,4±19,2	270,1±36,9	66,5±10,3	443,6±56,1
23	86,4±17,9	365,6±60,4	70,3±11,0	620,6±88,9
28	113,2±23,0	445,0±59,0	88,7±14,9	748,8±133,6
31	340,6±36,2	556,0±85,2	192,0±27,8	887,2±178,5
35	115,7±24,7	664,0±94,9	105,8±21,1	-
38	122,7±26,8	-	105,7±20,5	-
42	131,6±29,5	965,9±210,6	99,0±18,4	-

Таблица 15. Коэффициенты накопления кадмия злаковыми культурами из питательного раствора

Возраст растений, сутки	Овес		Пшеница	
	надземная часть	корни	надземная часть	корни
10	46,6	113,8	14,6	211,1
14	89,2	128,8	38,8	-
18	87,0	240,3	59,3	394,7
23	77,1	325,3	62,7	552,2
28	101,1	396,0	79,2	666,1
31	304,1	494,6	171,4	789,4
35	103,3	590,7	94,4	-
38	109,6	-	94,4	-
42	117,5	859,3	88,4	-
R (с надземной массой)	0,57	0,66	0,92*	0,94*
R (с массой корней)	0,39	0,66	0,83*	0,94*

Примечание: * достоверный коэффициент корреляции на 0,05 уровне значимости

Данные по выносу Cd злаковыми культурами представлены на рисунке 15.

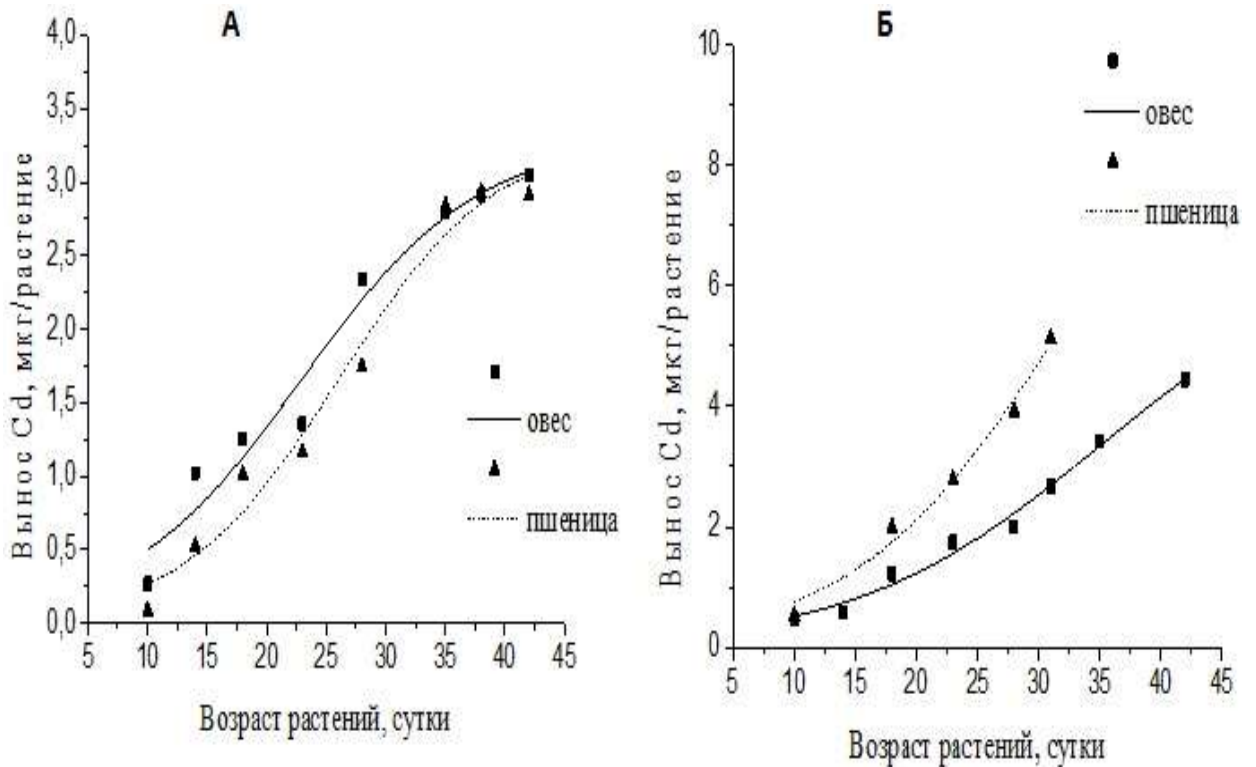


Рисунок 15. Вынос кадмия злаковыми растениями в опыте с водной культурой: надземной массой (А) и корнями (Б)

Вынос кадмия корнями и зеленой массой злаковых растений в течение 43 суток их роста может быть описан логистической функцией, однако, из графических данных следует, что вынос элемента растениями не достиг плато (максимального выноса), характерного для более поздних фаз развития злаковых культур. Результаты математической обработки полученных данных динамики выноса кадмия растениями в рамках логистической функции показали, что максимальный вынос Cd в опыте быстрее будет достигнут пшеницей, чем овсом, т.к. пшеница достоверно имеет более высокую удельную скорость выноса элемента (Таблица 16; Приложение А).

Показатели динамики накопления кадмия злаковыми культурами, полученные при выращивании растений на питательном растворе более стабильны, пределы их варьирования меньше, чем при выращивании на

почвогрунте. Удельные скорости накопления кадмия (ε) проростками злаковых культур из питательного раствора близки значениям, полученным на почвенном субстрате, что указывает на генетическую обусловленность показателя удельной скорости роста растений.

Таблица 16. Показатели логистической функции выноса Cd растениями в опыте с водной культурой

Часть растения	Показатели	Овес	Пшеница
Надземная часть	A_{max} , мкг/растение	3,31±0,36	3,32±0,36
	A_0 , мкг/растение	0,146	0,063
	ε , сут ⁻¹	0,134±0,033	0,151±0,033
Корни	A_{max} мкг /растение	6,66±1,36	10,32±8,25
	A_0 , мкг /растение	0,201	0,244
	ε , сут ⁻¹	0,099±0,016	0,118±0,044

Удельная скорость выноса Cd корнями злаковых культур несколько меньше, чем проростками, но различия незначительны.

Максимальный вынос (A_{max}) кадмия корнями растений в 2-3 раза больше, чем надземными органами. Максимальный вынос металла как надземной частью злаков, так и корнями из питательного раствора не различается для двух видов растений. В отсутствие твердой фазы почвы, которая сдерживает переход кадмия в растения за счет сорбционных механизмов, потенциальный максимальный вынос кадмия растениями овса и пшеницы (A_{max}) при выращивании их на питательном растворе Митчерлиха очень высок. При пересчете на одинаковое количество растений показатель A_{max} для обеих злаковых культур в этом опыте больше в 3 раза по сравнению с аналогичными показателями, полученными при выращивании растений на почвогрунте (Таблица 11).

3.3 Вегетационный опыт. Зависимость накопления кадмия пшеницей от содержания фосфора в дерново-подзолистой почве

Анализ данных по массе пшеницы позволяет сказать, что двойной суперфосфат оказал положительное влияние на рост злаковой культуры. Сухая масса растений под действием фосфорных удобрений увеличилась в 1,1-1,3 раза по отношению к контролю (Таблица 17). Применение двойного суперфосфата достоверно увеличивало массу растений пшеницы сорта Дарья, все прибавки урожайности по отношению к контролю оказались выше НСР на уровне значимости 5%.

Таблица 17. Масса пшеницы в вегетационном опыте по изучению зависимости накопления кадмия пшеницей от содержания фосфора в дерново-подзолистой почве

Варианты	Масса (абс. сух.), г /сосуд	Прибавка к контролю	
		г /сосуд	%
N _{0,1} K _{0,1} - фон	11,7	-	-
Фон + P _{0,025}	13,3	1,6	13,7
Фон+P _{0,05}	14,6	2,9	24,8
Фон+P _{0,1}	15,3	3,6	30,8
НСР ₀₅	-	0,68	-

В растениях пшеницы были определены концентрации тяжелых металлов: кадмия и меди (Таблица 18). Концентрация кадмия значительно различается по вариантам опыта, различия по содержанию меди в растениях пшеницы находятся в пределах погрешности опыта.

Высокие отрицательные коэффициенты корреляции наблюдаются между содержанием кадмия и меди в пшенице с одной стороны и дозой суперфосфата с другой стороны, однако достоверная корреляционная связь

между содержанием Cu в пшенице и дозой суперфосфата отсутствовала. Можно предположить, что при внесении однозамещенного фосфата кальция в почву происходит химическое взаимодействие этого соединения с катионами тяжелых металлов, в результате чего происходит химическое поглощение меди и кадмия почвой, а накопление их растениями снижается. При этом взаимодействие между кадмием и фосфором более выражено, и статистическая обработка позволяет говорить о достоверной корреляционной связи между изучаемыми показателями.

Таблица 18. Концентрация тяжёлых металлов в растениях пшеницы, мг/кг абсолютно сухой массы

Варианты	Cu	Cd
N _{0,1} K _{0,1} - фон	5,47±1,64	1,26±0,38
Фон + P _{0,025}	5,49±1,65	1,46±0,40
Фон+P _{0,05}	5,53±1,70	0,74±0,22
Фон+P _{0,1}	5,26±1,58	0,38±0,13
R (от дозы суперфосфата)	-0,76	-0,45
R (от массы растений)	-0,50	-0,82

Примечание: достоверных коэффициентов корреляции на уровне значимости 0,05 не обнаружено

При возрастании массы пшеницы снижается накопление кадмия, что указывает на эффект биологического разбавления. Эффект биологического разбавления – это уменьшение концентрации химического элемента в растении при возрастании сухой массы растения за счет процесса фотосинтеза.

Коэффициенты накопления тяжелых металлов пшеницей сильно различаются (Рисунок 16). КН Cd в контрольном варианте в 7,4 раза выше, чем КН Cu. Это указывает на большую подвижность Cd в системе почва-растение. Медь сильнее закрепляется почвой, что подтверждается

литературными данными [70] она образует прочные комплексные соединения с органическим веществом, содержание которого в почве опыта достаточно высоко.

Увеличение дозы двойного суперфосфата в 4 раза привело к снижению КН Cd в 3,3 раза и практически не оказало влияния на КН Cu в растениях. При этом различие между КН ТМ сужалось по вариантам и при максимальной дозе суперфосфата составило 2,3 раза, т.к. уменьшился переход Cd из почвы в растения.

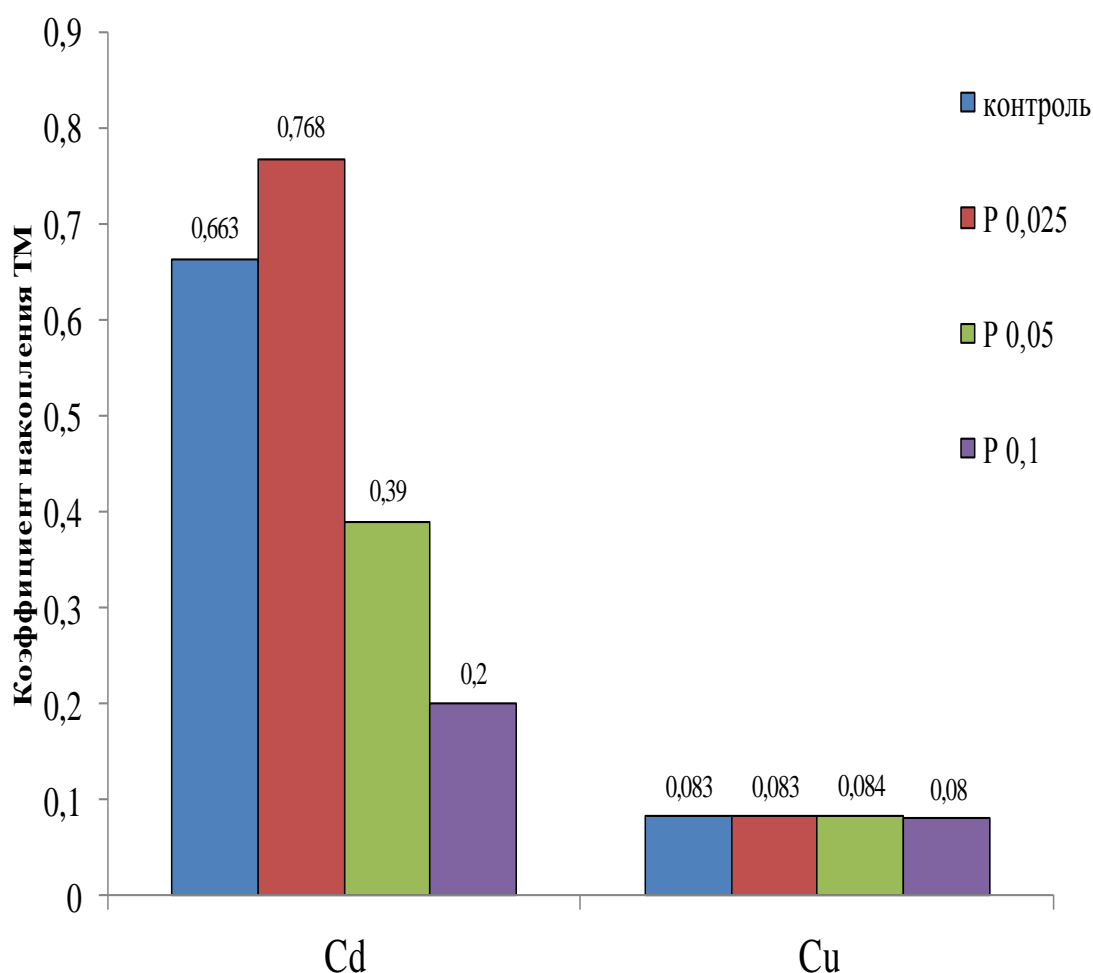


Рисунок 16. Коэффициент накопления тяжёлых металлов в растениях пшеницы из дерново-подзолистой почвы

Нами было определено содержание фосфора и калия в растениях пшеницы (Таблица 19). При увеличении концентрации фосфора в почве, его содержание в растениях уменьшилось в 2,3 раза. Различия между вариантами были существенными. Это подтверждают и результаты корреляционного анализа.

Таблица 19. Содержание макроэлементов в пшенице, %

Варианты	P ₂ O ₅	K ₂ O
N _{0,1} K _{0,1} - фон	1,18±0,32	4,00±0,18
Фон + P _{0,025}	0,78±0,18	2,96±0,89
Фон+P _{0,05}	0,88±0,18	4,04±0,34
Фон+P _{0,1}	0,52±0,11	3,07±0,25
R (от дозы суперфосфата)	-0,90*	-0,44
r(от массы растений)	-0,85	-0,30

Примечание: *- значение показателя достоверно на 5% уровне значимости

Высокий отрицательный коэффициент корреляции отмечается для зависимости концентрации фосфора в пшенице от массы растений, что характерно для эффекта биологического разбавления.

Корреляционный анализ показал незначительное снижение накопления в пшенице калия из почвы на фоне увеличения дозы двойного суперфосфата.

Результаты корреляционного анализа зависимости между содержанием макро- и микроэлементов в растениях, представленные в Таблице 20, позволяют судить о направлении и степени взаимодействия между химическими элементами при накоплении в растениях.

Таблица 20. Коэффициенты корреляции между содержанием тяжёлых металлов и макроэлементов в растениях

Элементы	Cu	P ₂ O ₅	K ₂ O
Cd	0,67	0,61	0,01
Cu	-	0,68	0,54

В процессе накопления химических элементов растениями проявляется синергизм в парах Cd-P, Cd-Cu, Cu-P, Cu-K. Однако коэффициенты корреляционной зависимости не существенны на уровне значимости 0,05. Тип взаимодействия между калием и кадмием не установлен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Известкование кислой дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы в дозе, составляющей 60% от полной дозы, вызывало снижение гидролитической кислотности почвы в 3,3 раза, изменение обменной кислотности от кислой к нейтральной, существенно снижало содержание подвижных соединений фосфора и увеличивало урожайность пшеницы.

2. При известковании кислой дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы со слабой категорией загрязнения кадмием и содержанием ртути в диапазоне фоновых концентраций было установлено снижение содержания кадмия в зерне и соломе яровой пшеницы. Наиболее эффективной являлась полная доза извести. Наблюдалась устойчивая тенденция увеличения накопления ртути в соломе пшеницы при снижении кислотности почвы.

3. Динамика набора массы пшеницы и кадмия и динамика выноса кадмия и ртути злаковыми культурами из среды их произрастания (минеральный почвогрунт, питательный раствор) хорошо описывалась математической моделью, основанной на логистической функции.

4. Удельная скорость выноса кадмия пшеницей и овсом из минерального почвенного грунта с щелочной реакцией среды была соответственно в 2 и 5 раз больше удельной скорости выноса ртути. Максимальный вынос кадмия злаковыми культурами из почвогрунта был в 50-60 раз выше, чем ртути. Максимальный вынос ртути растениями из почвогрунта в среднем составлял 0,01%, кадмия - 0,3% от внесенного в почвенный субстрат количества металлов.

5. Коэффициенты накопления (КН) Cd в растениях овса, произрастающего на почвенном грунте со щелочной реакцией среды и на стандартном питательном растворе, в среднем за рассматриваемый период вегетации были выше, чем в растениях пшеницы в 1,25 и 1,5 раза

соответственно. Коэффициенты накопления Hg в злаковых культурах, произрастающих на почвогрунте, существенно не различались и были на два порядка ниже коэффициентов накопления Cd.

6. Коэффициенты накопления Cd в злаковых культурах, произрастающих на разных субстратах, снижались в ряду: стандартный питательный раствор, минеральный почвогрунт со щелочной реакцией среды, дерново-подзолистая среднесуглинистая почва. Коэффициенты накопления Hg растениями из дерново-подзолистой почвы были в среднем в 5 раз выше, чем из почвогрунта со щелочной реакцией среды.

7. Увеличение дозы двойного суперфосфата в 4 раза привело к снижению КН Cd в растениях яровой пшеницы из дерново-подзолистой почвы в 3,3 раза.

8. КН Cd яровой пшеницей из хорошо окультуренной дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы в среднем были в 3 раза выше, чем коэффициенты накопления меди.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПРОИЗВОДСТВУ

При выращивании яровой пшеницы на кислой дерново-подзолистой среднесуглинистой почве со слабой категорией загрязнения кадмием и содержанием ртути в диапазоне фоновых концентраций рекомендуется проводить известкование почвы доломитовой мукой в полной дозе, рассчитанной по гидролитической кислотности, на фоне применения азофоски ($N_{90}P_{90}K_{90}$). Данное мероприятие способствует снижению гидролитической кислотности почвы в 3 раза, изменению обменной кислотности почвы от кислой к нейтральной, существенному увеличению урожайности зерна яровой пшеницы при достоверном снижении содержания кадмия в сельскохозяйственной продукции. Если почвы производственного участка загрязнены ртутью, то необходимо контролировать содержание этого металла в пшенице, так как отмечена устойчивая тенденция увеличения накопления ртути в соломе пшеницы при снижении кислотности почвы.

На дерново-подзолистой среднесуглинистой почве, загрязненной кадмием, при выращивании яровой пшеницы рекомендуется вносить двойной суперфосфат в полной дозе на фоне применения полных доз аммиачной селитры и хлористого калия. Это мероприятие достоверно увеличивает урожайность пшеницы и значительно снижает накопление кадмия по сравнению с контролем.

ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕЙ РАЗРАБОТКИ ТЕМЫ

Для дерново-подзолистых почв, испытывающих высокую техногенную нагрузку в местах сосредоточения промышленных предприятий, автодорог, хранения и переработки твердых бытовых и промышленных отходов, характерно высокое содержание тяжелых металлов, в том числе Cd и Hg. Полевой опыт по определению влияния известкования дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы на накопление тяжелых металлов яровой пшеницей сорта Сударыня был проведен на почве со слабой категорией загрязнения кадмием и содержанием ртути, соответствующим фоновым показателям. В связи с этим, не удалось достоверно установить влияние известкования почвы на накопление ртути пшеницей, несмотря на выявление устойчивой тенденции повышения содержания металла в растениях при увеличении дозы доломитовой муки. Возможно продолжение полевого эксперимента с учетом требований севооборота и выбора таких видов растений, которые характеризуются повышенным накоплением ртути из почвы.

Необходимо проведение полевых опытов по изучению динамики накопления тяжелых металлов (кадмий, ртуть) пшеницей яровой с целью установления удельных скоростей накопления металлов растениями в обстановке, наиболее приближенной к процессу сельскохозяйственного производства с целью выработки рекомендаций для фиторемедиации загрязненных территорий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев, А. А. Поведение кадмия в системе почва-растение / А. А. Алексеев, Н. Г. Зырин. — Текст : непосредственный // Вестник Московского университета. — 1982. — № 3. — С. 23-31.
2. Алексеев, Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях / Ю. В. Алексеев. — Ленинград : Агропромиздат, 1987. — 142 с. — Текст : непосредственный.
3. Алексеев, Ю. В. Ухудшение гигиенического качества зерна при известковании почвы в зерновых севооборотах / Ю. В. Алексеев, А. В. Литвинович, А. И. Маслова. — Текст : непосредственный // Материалы координационного совещания и научной сессии Агрофизического института. — Санкт-Петербург : , 2009. — С. 166-170.
4. Алексеенко, В. А. Цинк и кадмий в окружающей среде / В. А. Алексеенко, Л. В. Алещукин, Л. Е. Безпалько, В. В. Добровольский. — Москва : Наука, 1992. — 200 с. — Текст : непосредственный.
5. Аммосова, Я. М. Охрана почв от химических загрязнений / Я. М. Аммосова, Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова. — Москва: Издательство МГУ, 1989. — 96 с. — Текст : непосредственный.
6. Анспок, П. И. Справочник агрохимика Нечерноземной полосы / П. И. Анспок, Ю. А. Штиканс, Р. Р. Визла. — Ленинград : Колос, 1981. — 328 с. — Текст : непосредственный.
7. Антипов, А. Б. Мониторинг ртути в окружающей среде / А. Б. Антипов, Е. Ю. Генина, Н. Г. Мельников [и др.]. — Текст : непосредственный // Химия в интересах устойчивого развития. — 1999. — № 1. — С. 19-28.
8. Бабьева, И. П. Изменение численности микроорганизмов в почвах при загрязнении тяжелыми металлами / И.П. Бабьева, С.В. Левин, И.С.

Решетова // Тяжелые металлы в окружающей среде. — Москва : Издательство МГУ, 1980. — 115 с. — Текст : непосредственный.

9. Барсукова, В. С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам. Аналитический обзор / В. С. Барсукова; СО РАН; ГПНТБ; Институт почвоведения и агрохимии. — Новосибирск, 1997. — 63 с. — Текст : непосредственный.

10. Безуглова, О. С. Биогеохимия / О. С. Безуглова, Д. С. Орлов. — Ростов-на-Дону : Феникс, 2000. — 320 с. — Текст : непосредственный.

11. Белоголова Г.А., Закономерности распределения и формы нахождения тяжелых металлов в техногенно трансформированных черноземах Южного Приангарья и Северо-Восточного Китая / Г. А. Белоголова, О. Н. Гордеева, П. В. Коваль [и др.]. — Текст : непосредственный // Почвоведение. – 2009. – № 4. – С. 1-12.

12. Бингам, Ф. Т. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов: Пер. с англ. / Ф.Т. Бингам, М. Коста, Э. Эйхенбергер // Под ред. Х. Зигеля, А. Зигель. – Москва: Мир, 1993. – 368 с. — Текст : непосредственный.

13. Богдановский, Г. А. Химическая экология / Г.А. Богдановский — Москва : Издательство МГУ, 1994. — 237 с. — Текст : непосредственный.

14. Большаков В. А., Аэротехногенное загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами: источники, масштабы, рекультивация / В. А. Большаков, Н. М. Краснова, Т. И. Борисочкина [и др.]. — Текст : непосредственный — Москва : РАСХН, Почвенный институт им. В. В. Докучаева, 1993. — 91 с.

15. Большаков, В. А. Тяжелые металлы в окружающей среде и охрана природы / В. А. Большаков [и др.]. — Текст : непосредственный // Материалы второй Всесоюзной конференции. — Москва : Наука, 1988. — С. 201-203.

16. Бондарев, Л. Т. Ландшафты, металлы и человек / Л. Т. Бондарев. — Москва : Мысль, 1976. — 153 с. — Текст : непосредственный.

17. Взаимодействие ионов в сельскохозяйственных растениях / Костин, В. О, В. И. Костин, В. А. Исайчев. — Текст : непосредственный // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. — 2013. — № 3. — С. 21-23.

18. Витковская, С. Е. Влияние органических отходов на агрохимические свойства дерново-подзолистой почвы и поступление тяжелых металлов в растения / С. Е. Витковская, В. Ф. Дричко. — Текст : непосредственный // Агрохимия. — 2002. — № 7. — С. 5-10.

19. Витковская, С. Е. Методы оценки эффективности и экологической безопасности и химических мелиорантов / С. Е. Витковская. — Санкт-Петербург : ФГБНУ «Агрофизический научно-исследовательский институт», 2017. — 78 с. — Текст : непосредственный.

20. Витковская, С. Е. Твердые бытовые отходы: антропогенное звено биологического круговорота / С. Е. Витковская. — Санкт-Петербург : ГНУ Агрофизический научно-исследовательский институт Россельхозакадемии, 2012. — 132 с. — Текст : непосредственный.

21. Водяницкий, Ю. Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами / Ю. Н. Водяницкий, Д. В. Ладонин, А. Т. Савичев. — Москва: Издательство МГУ, 2012. — 304 с. — Текст : непосредственный.

22. Водяницкий, Ю. Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор) / Ю. Н. Водяницкий — Текст : непосредственный // Почвоведение. — 2013. — № 7. — С. 872-881.

23. Водяницкий, Ю. Н. Свойства тяжелых металлов и металлоидов в почвах / Ю. Н. Водяницкий. — Текст : непосредственный // Агрохимия. — 2009. — № 8. — С. 85-94.

24. Водяницкий, Ю. Н. Экотоксикологическая оценка опасности тяжелых металлов и металлоидов в почве / Ю. Н. Водяницкий — Текст : непосредственный // Агрохимия. — 2012. — № 2. — С. 75-84.

25. Воробейков, Г. А. Полевые и вегетационные исследования по агрохимии и физиологии / Г. А. Воробейков, В. П. Царенко, Н. Ф. Лунина. — Санкт-Петербург : Проспект Науки, 2014. — 142 с. — Текст : непосредственный.

26. Гамзикова, О. И. Изменение устойчивости пшеницы к тяжелым металлам / О. И. Гамзикова, В. С. Барсукова. — Текст : непосредственный // Доклады РАСХН. — 1996. — № 2. — С. 13-15.

27. Герасимов, А. А. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем / А. А. Герасимов, С. В. Мухачева. — Екатеринбург : Наука, 1992. — 200 с. — Текст : непосредственный.

28. Гладышев, В. П. Аналитическая химия ртути / В. П. Гладышев, С. А. Левицкая, Л. М. Филиппова. — Москва : Наука, 1974. — 104 с. — Текст : непосредственный.

29. Глазовская, М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР / М. А. Глазовская. — Москва : Высшая школа, 1988. — 324 с. — Текст : непосредственный.

30. Горький, А. В. Химическое загрязнение почво-грунтов Санкт-Петербурга / А. В. Горький. — Текст : непосредственный // Экологическая обстановка в Санкт-Петербурге. — Санкт-Петербург : Наука, 2004. — С. 400-415.

31. Гришина А.В. Транслокация тяжелых металлов и приемы детоксикации / А.В. Гришина, В.Ф. Иванова — Текст : непосредственный // Агрохимический вестник – 1997. – № 3. – С. 36–41.

32. Гуральчук, Ж. З. Механизмы устойчивости растений к тяжелым металлам / Ж. З. Гуральчук. — Текст : непосредственный // Физиология и биохимия культурных растений. — 1994. — № 26. — С. 107-117.

33. Данилова, В. Н. Возможные пути распределения ртути в биосфере / В. Н. Данилова, С. Д. Хушвахтова, В. В. Ермаков. — Текст :

непосредственный // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. — 2008. — № 3. — С. 135-139.

34. Дикарева, А. В. Некоторые аспекты биогеохимии ртути / А. В. Дикарева, С. А. Алексеева, В. В. Ермаков. — Текст : непосредственный // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. — Москва : Наука, 1999. — С. 42-49.

35. Добровольский, В. В. Цинк и кадмий в окружающей среде / В. В. Добровольский. — Москва : Наука, 1992. — 200 с. — Текст : непосредственный.

36. Добровольский, Г. В. Почвы и биоразнообразие / Г. В. Добровольский, С. Я. Трофимова. — Тула : Гриф и К, 2004. — 237 с. — Текст : непосредственный.

37. Доспехов, Б. А. Методика полевого опыта / Б. А. Доспехов. — Москва : Агропромиздат, 1985. — 351 с. — Текст : непосредственный.

38. Дричко, В. Ф. Методика определения удельных скоростей роста растений и выноса ими химических элементов из почвы / В. Ф. Дричко, А. А. Изосимова. — Санкт-Петербург : ГНУ Агрофизический научно-исследовательский институт Россельхозакадемии, 2011. — 24 с. — Текст : непосредственный

39. Ермаков, В. В. Биогенная миграция ртути в условиях техногенеза биосферы / В. В. Ермаков. — Текст : непосредственный // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. — Ленинград : Гидрометеиздат, 1980. — С. 20-28.

40. Ермаков, В. В. Биологическая трансформация хлорорганических и ртутьсодержащих пестицидов : специальность 03.01.04 «Биохимия» : диссертация на соискание ученой степени доктора биологических наук / Ермаков Вадим Викторович ; Московская государственная академия ветеринарной медицины. — Москва, 1986. — 258 с. — Текст : непосредственный.

41. Ермаков, В.В. Геохимическая экология организмов в условиях ртутного субрегиона биосферы / В. В. Ермаков, С. В. Летунова, Н. И. Конова [и др.]. — Текст : непосредственный // Проблемы геохимической экологии . — Москва : Наука, 1991. — С. 24-68.

42. Ефремова, М. А. Влияние биопрепаратов на накопление As пшеницей из дерново-подзолистой почвы / М. А. Ефремова, Е. М. Наумов, В. В. Митрофанов [и др.]. — Текст: непосредственный // Молодежная наука Молодежная наука 2013: технологии, инновации: материалы LXXIII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. — Пермь:, 2013. — С. 231-234.

43. Ефремова, М. А. Динамика накопления кадмия и калия растениями пшеницы на дерново-подзолистой и торфяной низинной почвах / М. А. Ефремова, Н. А. Сладкова, А. С. Вяльшина. — Текст : непосредственный // Агрохимия. — 2013. — № 11. — С. 86-96.

44. Ефремова, М. А. Динамика накопления кадмия овсом в опытах с водной и почвенной культурами / М. А. Ефремова, В. В. Митрофанов. — Текст: непосредственный // Известия СПбГАУ. — 2017. — № 3 (48). — С.35-40.

45. Ефремова, М. А. Динамика накопления кадмия пшеницей и овсом в опыте с водной культурой / М. А. Ефремова, Ф. Адимале, В. В. Митрофанов. — Текст: непосредственный // Роль молодых учёных в решении актуальных задач АПК– 2017. — №8(1). — С. 31-34.

46. Ефремова, М. А. Динамика накопления кадмия растениями пшеницы из торфяной низинной почвы / М. А. Ефремова, Н. А. Сладкова, В. И. Дубовицкая. — Текст : непосредственный // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. — 2011. — № 25. — С. 34-39.

47. Ефремова, М. А. Динамика накопления кадмия, цинка и ртути пшеницей при изменении физико-химических и биологических факторов

почвы / М. А. Ефремова, А. А. Лохматова, В. В. Митрофанов. – Текст: непосредственный // Известия СПбГАУ. – 2020. – №58. – С. 88-96.

48. Ефремова, М. А. Динамика накопления мышьяка и свинца пшеницей яровой из дерново-подзолистой почвы при использовании Мизорина / М. А. Ефремова, А. С. Вяльшина, Е. М. Наумов. // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. — 2016. — № 44. — С. 50-56.

49. Ефремова, М. А. Исследование динамики накопления кадмия овсом в опытах с водной и почвенной культурами / М. А. Ефремова, В. В. Митрофанов. — Текст : непосредственный // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. — 2018. — № 50. — С. 62-68.

50. Ефремова, М. А. Накопление кадмия и ртути в пшенице при известковании дерново-подзолистой почвы / М. А. Ефремова, В. В. Митрофанов, А. А. Акатова [и др.]. – Текст: непосредственный // Агрофизика. – 2020. – № 1. – С. 8-16.

51. Ефремова, М. А. Накопление кадмия пшеницей и овсом в опытах с водной и почвенной культурой / М. А. Ефремова, В. В. Митрофанов, А. С. Пинаева. – Текст: непосредственный // Вестник студенческого научного общества – 2017. – № 8 (1). – С. 21-23.

52. Ефремова, М. А. Накопление ртути пшеницей и овсом в вегетационном опыте / М. А. Ефремова, В. В. Митрофанов. – Текст: непосредственный // Повышение конкурентоспособности российской сельскохозяйственной продукции на внутренних и внешних рынках: сборник научных трудов международного конгресса: материалы для обсуждения. – Северо-Западный центр междисциплинарных исследований проблем продовольственного обеспечения, Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, ООО «Экспофорум-Интернэшнл». – 2017. – С. 39-40.

53. Ефремова, М. А. Применение микробиопрепарата Агрофил при выращивании пшеницы на дерново-подзолистой почве, загрязненной

кадмием / М. А. Ефремова, Е. М. Наумов, В. В. Митрофанов. – Текст: непосредственный // Перспективы развития агропромышленного комплекса России в условиях членства в ВТО: сборник научных трудов международного агропромышленного конгресса: материалы для обсуждения, Северо-Западный региональный научный центр Российской академии сельскохозяйственных наук, Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, Экспофорум. – Санкт-Петербург:, 2013. – С. 194-195.

54. Ефремова, М. А. Сравнение показателей динамики накопления ртути и кадмия овсом из почвы/ М. А. Ефремова, В. В. Митрофанов. – Текст: непосредственный // Известия СПбГАУ. – 2018. – № 3 (52). – С. 58-64.

55. Животков, Л. А. Пшеница / Л. А. Животков, С. В. Бирюков, А. Я. Степаненко. — Киев : Урожай, 1989. — 320 с. — Текст : непосредственный.

56. Журбицкий, З. И. Теория и практика вегетационного опыта / З. И. Журбицкий. — Москва : Наука, 1986. — 266 с. — Текст : непосредственный.

57. Захаров, А. И. Влияние различных видов органических удобрений на содержание тяжелых металлов в почве и поступление их в зерно озимой пшеницы / А. И. Захаров, С. Н. Никитин. — Текст : непосредственный // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. — 2014. — № 4. — С. 10-13.

58. Золотарёва, Б. Н. Содержание и распределение тяжёлых металлов (свинца, кадмия и ртути) в почвах Европейской части СССР / Б. Н. Золотарёва, И. И. Скрипниченко. — Текст : непосредственный // Генезис, плодородие и мелиорация почв. — Пушкино : Научный центр биологических исследований Академии наук СССР, 1980. — С. 77-90.

59. Зырина, Н. Г. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / Н. Г. Зырина, Л. К. Садовниковой. — Москва : Издательство МГУ, 1985. — 208 с. — Текст : непосредственный.

60. Ильин, В. Б. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области / В. Б. Ильин, А. И. Сысо. — Новосибирск

: Издания Сибирского отделения РАН, 1991. — 151 с. — Текст : непосредственный.

61. Ильин, В. Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение / В. Б. Ильин. — Новосибирск : Наука, 1991. — 151 с. — Текст : непосредственный.

62. Исидоров, В. А. Введение в химическую экотоксикологию / В. А. Исидоров. — Санкт-Петербург : Химиздат, 1999. — 144 с. — Текст : непосредственный.

63. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. — Москва : Мир, 1989. — 318 с. — Текст : непосредственный.

64. Кирюшин, В. И. Агрономическое почвоведение / В. И. Кирюшин. — Санкт-Петербург : КВАДРО, 2013. — 679 с. — Текст : непосредственный.

65. Кнунянц, И. Л. Кадмий / И. Л. Кнунянц. — Текст : непосредственный // Химическая энциклопедия. — Москва : Большая российская энциклопедия, 1990. — С. 280-283.

66. Ковда, В. А. Биогеохимия почвенного покрова / В. А. Ковда. — Москва : Наука, 1985. — 264 с. — Текст : непосредственный.

67. Колесников, С. И. Влияние загрязнения тяжёлыми металлами на эколого-биологические свойства чернозёма обыкновенного / С. И. Колесников. — Текст : непосредственный // Экология. — 2000. — № 3. — С. 193-201.

68. Коломейченко, В. В. Растениеводство / В. В. Коломейченко. — Москва : Агробизнесцентр, 2007. — 330 с. — Текст : непосредственный.

69. Кривоносова, Г. М. Техногенное загрязнение почв Донбасса выбросами предприятий черной и цветной металлургии / Г. М. Кривоносова, В. А. Джамиль, Л. П. Головина. — Текст : непосредственный // Агроэкологическая обстановка сельскохозяйственных угодьях УССР и

пути снижения загрязнения токсическими веществами. — Черкассы : Издательство Академии наук УССР, 1989. — С. 38-41.

70. Ладонин, Д. В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах : специальность 03.02.13 «Почвоведение» : диссертация на соискание ученой степени доктора биологических наук / Ладонин Дмитрий Вадимович ; Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. — Москва, 2016. — 383 с. — Текст : непосредственный.

71. Лапердина, Т. Г. Определение ртути в природных водах / Т. Г. Лапердина. — Новосибирск : Наука, 2000. — 222 с. — Текст : непосредственный.

72. Литвинович, А. В. Возможность загрязнения кадмием яровых зерновых культур при мелиорации кислых почв / А. В. Литвинович, А. О. Ковлева, Ю. В. Хомяков. — Текст : непосредственный // Агрохимия. — 2014. — № 4. — С. 80-87.

73. Манылов, И. Е. Доклад о состоянии и использовании земель сельскохозяйственного назначения / И. Е. Манылов. — Москва : ФГБНУ «Росинформагротех», 2014. — 176 с. — Текст : непосредственный.

74. Милащенко, Н. З. Устойчивое развитие агроландшафтов / Н. З. Милащенко, О. А. Соколов, Т. Брайсон. — Пущино : Федеральный исследовательский центр «Пущинский научный центр биологических исследований Российской академии наук», 2000. — 316 с. — Текст : непосредственный.

75. Минеев, В. Г. Влияние последствия систем удобрения на барьерные функции растений ячменя на дерново-подзолистой почве, загрязненной свинцом и кадмием / В. Г. Минеев, Л. А. Лебедева, А. В. Арзамасова. — Текст : непосредственный // Агрохимия. — 2009. — № 9. — С. 60-68.

76. Минеев, В. Г. Практикум по агрохимии / В. Г. Минеев, В. Г. Сычев. — Москва : Издательство МГУ, 2001. — 689 с. — Текст : непосредственный.

77. Минеев, В. Г. Проблема тяжелых металлов в современном земледелии / В. Г. Минеев. — Текст : непосредственный // Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах. — 1994. — № 1. — С. 15-21.

78. Митсиос, И. К. Биодоступность микроэлементов и ее связь с модификацией ризосферы корнями / И. К. Митсиос, Н. Г. Даналатос. — Текст : непосредственный // Микроэлементы в окружающей среде: биогеохимия, биотехнология и биоремедиация. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2009. — С. 41-48.

79. Назаров, И. М. О некоторых закономерностях атмосферных выпадений загрязняющих веществ от локальных и площадных источников / И. М. Назаров, Ш. Д. Фридман. — Текст : непосредственный // Проблемы фоновый мониторинга состояния природной среды. — Ленинград : Гидрометеиздат, 1986. — С. 205-211.

80. Немцев, Н. С. Технологические приемы, направленные на восстановление загрязненных тяжелыми металлами почв / Н. С. Немцев. — Текст : непосредственный // Вестник РАСХН. — 2003. — № 1. — С. 13-15.

81. Оболенский, А. А. Природные источники ртути в Сибири / А. А. Оболенский, Н. А. Озерова, В. И. Васильев. — Текст : непосредственный // Химия в интересах устойчивого развития. — 1995. — № 3. — С. 11-22.

82. Обухов, А. И. Закономерности распределения ТМ в почвах дерново-подзолистой подзоны / А. И. Обухов, Е. М. Лурье. — Текст : непосредственный // Геохимия ТМ в природных и техногенных ландшафтах. — Москва : Издательство МГУ, 1983. — С. 55-63.

83. Овчаренко, М. М. Влияние известкования и кислотности почвы на поступление в растения тяжелых металлов / М. М. Овчаренко, И. А.

Шильников, Д. К. Полякова. — Текст : непосредственный // *Агрохимия*. — 1996. — № 1. — С. 74-84.

84. Овчаренко, М. М. Тяжелые металлы в системе почва растение - удобрение / М. М. Овчаренко. — Москва : Центральный институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства, 1997. — 290 с. — Текст : непосредственный.

85. Остромогильский, А. Х. Свинец, кадмий, мышьяк и ртуть в окружающей среде: моделирование глобального круговорота / А. Х. Остромогильский, В. А. Петрухин, А. О. Кокорин. — Текст : непосредственный // *Мониторинг фонового загрязнения природных сред*. — Ленинград : Гидрометеиздат, 1987. — С. 79-88.

86. Первунина, Р. И. Показатели загрязнения системы почва сельскохозяйственные растения кадмием / Р. И. Первунина, Н. Г. Зырин, С. Г. Махалов. — Текст : непосредственный // *Труды Института экспериментальной метеорологии*. — Ленинград : Гидрометеиздат, 1987. — С. 129-131.

87. Пестряков, В. К. Почвы Ленинградской области / В. К. Пестряков. — Ленинград : Лениздат, 1973. — 344 с. — Текст : непосредственный.

88. Посыпанов, Г. С. Растениеводство / Г. С. Посыпанов, В. Е. Долгодворов, Б. Х. Жеруков. — Москва : КолосС, 2007. — 612 с. — Текст : непосредственный.

89. Потатуева, Ю. А. Влияние карбоната кадмия на урожай сельскохозяйственных культур, подвижность кадмия в почве и накопление растениями / Ю. А. Потатуева, Е. Г. Прищеп, Н. К. Сидоренкова. — Текст : непосредственный // *Агрохимия*. — 2005. — № 8. — С. 50-57.

90. Прокопович, Е. В. Трансформация гумусового состояния почв под действием выбросов Среднеуральского медеплавильного завода / Е. В.

Прокопович, С. Ю. Кайгородова. — Текст : непосредственный // Экология. — 1999. — № 5. — С. 375-378.

91. Протасова, Н. А. Редкие и рассеянные элементы в почвах Центрального Черноземья / Н. А. Протасова, А. П. Щербакова, М. Т. Копаева. — Воронеж : Издательство Воронежского университета, 1992. — 168 с. — Текст : непосредственный.

92. Пугачевич, П. П. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях / П. П. Пугачевич. — Москва : Химия, 1972. — 872 с. — Текст : непосредственный.

93. Пузанов, А. В. Особенности миграции тяжелых металлов в природно-техногенных аномалиях северо-западного Алтая / А. В. Пузанов, С. В. Бабошкина, А. И. Горбачева. — Текст : непосредственный // Геохимия. — 2012. — № 4. — С. 393-402.

94. Рипан, Р. Неорганическая химия. Том 2. Химия металлов — Перевод с румынского. / Р. Рипан, И. Четяну. — Москва : Мир, 1972. — 872 с. — Текст : непосредственный.

95. Роговой, В. М. Ртутоносные провинции СССР / В. М. Роговой. — Москва : Наука, 1989. — 96 с. — Текст : непосредственный.

96. Рождественская, Т. А. Тяжелые металлы в зерне яровой пшеницы предгорной агроэкологической зоны Алтайского края / Т. А. Рождественская, А. В. Пузанов, И. А. Трошкова. — Текст : непосредственный // Материалы VII-й Международной научно-практической конференции, посвященной 70-летию Горно-Алтайского государственного университета. — Горно-Алтайск : Горно-Алтайский государственный университет, 2019. — С. 390-393.

97. Романов, А. В. Ртутное загрязнение в России: проблемы и рекомендации / А. В. Романов. — Москва : Научно-исследовательский институт охраны атмосферного воздуха, 2013. — 104 с. — Текст : непосредственный.

98. Рубин Курс физиологии растений / Рубин, А. Б. — Москва : Высшая школа, 2008. — 584 с. — Текст : непосредственный.

99. Русаков, Н. В. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы / Н. В. Русаков, И. А. Крятов, Н. И. Тонкопий. — Москва : Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. — 10 с. — Текст : непосредственный.

100. Рэуце, К. Борьба с загрязнением почвы / К. Рэуце, С. Кырстя, В. К. Штефан. — Москва : Агропромиздат, 1986. — 220 с. — Текст : непосредственный.

101. Садовникова, Л. К. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении / Л. К. Садовникова, Д. С. Орлов, И. Н. Лозановская. — Москва : Высшая школа, 2006. — 334 с. — Текст : непосредственный.

102. Сает, Ю. Е. Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Сает, Б. А. Ревич, Е. П. Янин. — Москва : Недра, 1990. — 335 с. — Текст : непосредственный.

103. Сауков, А. А. Очерки геохимии ртути / А. А. Сауков, Н. Х. Айдинъян, Н. А. Озерова. — Москва : Наука, 1972. — 336 с. — Текст : непосредственный.

104. Семина, С. А. Формирование продуктивности яровой мягкой пшеницы при применении регуляторов роста и микроудобрений / С. А. Семина. — Текст : непосредственный // Нива Поволжья. — 2010. — № 3. — С. 37-41.

105. Серегин, И. В. Усиление накопления и ростигибирующего действия никеля и свинца на проростки амаранта в присутствии кальция / И. В. Серегин, А. Д. Кожевникова. — Текст : непосредственный // Физиология растений. — 2009. — № 1. — С. 92-96.

106. Скугорева, С. Г. Динамика содержания ртути в системе почва-растение / С. Г. Скугорева, Т. К. Головки. — Текст : непосредственный // *Агрохимия*. — 2007. — № 5. — С. 85-88.

107. Славинский, М. П. Физико-химические свойства элементов / М. П. Славинский. — Москва : *Металлургиздат*, 1952. — 765 с. — Текст : непосредственный.

108. Сладкова, Н. А. Распределение цинка и кадмия в системе торфяная почва – растение под влиянием фосфорных и калийных удобрений : специальность 06.01.03 «Агрофизика» : диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Сладкова Надежда Анатольевна ; Агрофизический научно-исследовательский институт. — Санкт-Петербург, 2016. — 187 с. — Текст : непосредственный.

109. Сорокин, Н. Д. Защита населения от воздействия токсичных веществ / Н. Д. Сорокин. — Текст : непосредственный // *Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 1997 году*. — Санкт-Петербург : Комитет по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности, 1998. — С. 216-218.

110. Сычѳв, В. Г. Плодородие почвы России и пути его регулирования / В. Г. Сычѳв, С. А. Шафран, С. Б. Виноградова. — Текст : непосредственный // *Агрохимия*. — 2020. — № 6. — С. 3-13.

111. Тютиков, С. Ф. Ртуть в окружающей среде и организме животных в Центральном Черноземье / С. Ф. Тютиков. — Текст : непосредственный // *Гигиена и санитария*. — 1999. — № 3. — С. 22-25.

112. Уитмор, Ф. Органические соединения ртути / Ф. Уитмор. — Москва : Государственное объединѳнное научно-техническое издательство Народного комиссариата тяжелой промышленности СССР, 1938. — 123 с. — Текст : непосредственный.

113. Федорчук, В. П. Геология ртути / В. П. Федорчук. — Москва : Недра, 1983. — 270 с. — Текст : непосредственный.

114. Чекмарев, П. А. Характеристики сортов растений включенных в Государственный реестр селекционных достижений, допущенных к использованию / П. А. Чекмарев, В. С. Волощенко. — Москва : ФГБУ «Государственная комиссия Российской Федерации по испытанию и охране селекционных достижений», 2013. — 300 с. — Текст : непосредственный.

115. Черных, Н. А. Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах: Монография / Н. А. Черных, М. М. Овчаренко. — Москва : Агроконсалт, 2002. — 196 с. — Текст : непосредственный.

116. Шаркова, С. Ю. Оценка накопления тяжелых металлов в зерне яровой пшеницы / С. Ю. Шаркова, Е. В. Надежкина. — Текст : непосредственный // Агро-XXI век: научно-практический журнал. — 2009. — № 10-12. — С. 44-45.

117. Шелепов, В. В. Пшеница: история, морфология, биология, селекция / В. В. Шелепов, Н. Н. Чебаков, В. А. Вергунов [и др.]. — Мировка : Мироновская типография, 2009. — 575 с. — Текст : непосредственный.

118. Шеуджен, А. Х. Биогеохимия: монография / А. Х. Шеуджен. — Майкоп : Государственное унитарное предприятие республики Адыгея республиканское издательско-полиграфическое предприятие "Адыгея", 2003. — 1028 с. — Текст : непосредственный.

119. Шоу, Б. П. Механизмы детоксикации и защиты растений, подвергнутых воздействию металлов / Б. П. Шоу, М.Н Прасад, В. К. Джа [и др.]. — Текст : непосредственный // Микроэлементы в окружающей среде: биогеохимия, биотехнология и биоремедиация. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2009. — С. 66-91.

120. Щербов, Д. П. Аналитическая химия кадмия / Д. П. Щербов, М. А. Матвеев. — Москва : Наука, 1973. — 256 с. — Текст : непосредственный.

121. Юдович, Я. Э. Ртуть в углях – серьезная экологическая проблема / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. — Текст : непосредственный // Биосфера. — 2010. — № 2. — С. 237-247.

122. Янин, Е. П. Ремедиация территорий, загрязненных химическими элементами: общие подходы, правовые аспекты, основные способы (зарубежный опыт) / Е. П. Янин. — Текст : непосредственный // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. — 2014. — № 3. — С. 3-105.

123. Янин, Е. П. Ртуть в России: ресурсы, производство, потребление / Е. П. Янин. — Текст : непосредственный // Ртуть. Проблемы геохимии, экологии, аналитики. — Москва : Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, 2005. — С. 5-34.

124. Яхнин, Э. Я. Атмосферные выпадения тяжелых металлов и их влияние на экологическое состояние почв / Э. Я. Яхнин, О. В. Томилина, Д. А. Деларов. — Текст : непосредственный // Экологическая химия. — 1997. — № 6. — С. 253-259.

125. Ahmed, A. Interaction of toxic metal ions [Cd.sup.2+] [Hg.sup.2+], and [Pb.sup.2+] with light harvesting proteins of chloroplast thylakoid membranes / A. Ahmed, H.A. Tajmir-Riahi // Biochem. — 1993. — Vol. 6. — P. 50-58.

126. Aioub, A. A. Peroxidation of lipids in com plants exposed to heavy metal and herbicide stress / A. A. Aioub, A.G. Guilner // Akademiai Kiadco. — 1993. — Vol. 3. — P. 63-69.

127. Andersson, A. The biogeochemistry of mercury in the environment / A. Andersson // Elsevier North-Holland Biomedical Press. — 1979. — Vol. 5. — P. 203-211.

128. Andreu, V. Total content and extractable fraction of cadmium, cobalt, copper, nickel, lead, and zinc in calcareous orchard soils / V. Andreu, E. Gimeno // Communications in Soil Science and Plant Analysis. — 1996. — Vol. 27. — P. 2633–2648.

129. Andweres, P. Arsenic and antimony biomethylation: Interaction of arsenic and antimony compounds / P. Andweres, W.R. Cullen, E. Polishuk // *Scopulariopsis brevicaulis*. — 2000. — Vol. 34. — P. 2249-2256.

130. Barkay, T. Mercury biotransformations and their potential for remediation of mercury contamination / T. Barkay, R. Turner, E. Saouter // *Biodegradation*. — 1992. — Vol. 1 — P. 113-118.

131. Berdowski, J J.M. The European emission inventory of heavy metals and persistent organic pollutants for 1990 / J.J.M. Berdowski, J. Baas, J.P. Bloos [et al.] // Meteorological Synthesizing Centre East of EMEP and World Meteorological Organization in co-operation with the United Nations Environment Programme — 1999. — No.136, Vol. 1. — P. 203-211.

132. Bolan, N.S. Role of inorganic and organic soil amendments on immobilization and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies / N.S. Bolan, V.P. Duraisamy // *Aust. J. Soil. Res.* — 2003. — Vol. 41. — P. 423-441.

133. Brajesh, K. Plant mediated detoxification of mercury and lead / K. Brajesh, S. Kumari, C. Luis // *Arabian Journal of Chemistry* — 2017. — Vol. 10, Supplement 2. — P. 136-147.

134. Bramley, R.G.V. Cadmium in New Zealand agriculture / R.G.V. Bramley // *New Zealand Journal of Agricultural Research* — 1990. — Vol. 33. — P. 86-92.

135. Cao, Z.H. Gray comprehensive correlation analysis on major grain output and input elements of Huang-Huai-Hai plain / Z.H. Cao, J.M. Hao, L.T. Liang // *The Challenges and Strategies of Food Security under Rapid Urbanization in China* — 2019. — Vol. 2. — P. 310-313.

136. Crompton, T.R. Determination of Organic compounds in Soil, Sediments and Sludges. / T.R. Crompton // *Biodegradation* — 2000. — Vol. 2. — P. 118-123.

137. Cruz-Guzman, M. R. Adsorption of pesticides from water by functionalized organobentonites. / M. R. Cruz-Guzman, M. C. Celis, W. C. Hermosin. [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry* — 2005. — Vol. 53. — P. 7502-7511.
138. Cunningham, S.D. Promises and prospects of phytoremediation / S.D. Cunningham, D.W. Ow // *Plant Physiology* — 1996. — Vol. 110. — P. 715-719.
139. Donisa, C. Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils / C. Donsia, R. Mocanu, E. Steinnes // *Geoderma* — 2003. — Vol. 111. — P. 75-84.
140. Ermakov, V. V. Metallothioneins as a bioindicator of the environmental geochemical situation / V.V. Ermakov, V. Khabarov, A. Soboleeva // *Proceedings of the 5th International Human Symposium: Trace Elements in Human: New Perspectives* — 2005. — Vol. 1. — P. 509-516.
141. Ermakov, V.V. Mushrooms as a source of trace elements consumption / V.V. Ermakov // *Ecologica* — 2006. — Vol. 13. — P. 3-6.
142. Ermakov V.V. Effect of thiosulphate on metal-accumulation in animal tissues / V.V. Ermakov, S.I. Usenko // *Proceedings of 3rd Int. Symposium on Trace Elements in: New Perspectives* — 2001. — Vol. 1. — P. 964-973.
143. Han F.X. Biogeochemistry of Trace Elements in Arid Environments / F.X. Han, A. Singer // *Environmental Pollution* — 2007. — Vol. 13. — P. 303-328.
144. Herms, V., Brummer G. Influence of different types of natural organic matter on the solubility of heavy metals in soils / V. Herms, G. Brummer // *Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge* — 1983. — Vol. 1. — P. 209-214.
145. Huang, M. Heavy metals in wheat grain: Assessment of potential health risk for inhabitants in Kunshan / M. Huang, S. Zhou, B. Sun, Q. Zhao // *Health risk of Hg, Pb, Cd, Zn, and Cu to the inhabitants around Huludao Zinc Plant in China via consumption of vegetables* — 2008. — Vol. 1. — P. 405-411.

146. Johansson, B. Identification and determination of methyl mercury compounds in fish using combination gas chromatograph-mass spectrometer / B. Johanson, R. Ryhage, G. Westoo // *Acta Chemica Scandinavica* — 1970. — Vol. 24, No.7. — P. 2349-2354.

147. Kabata-Pendias, A. Trace Elements from Soil to Human / A. Kabata-Pendias, B. A. Mukherjee // Berlin, Heidelberg: Springer Verlag Berlin Heidelberg — 2007. — 560 p.

148. Kitagishi, K. Heavy Metal Pollution in Soils of Japan / K. Kitagishi, E. Yamane // Japan Science Society Press — 1981. — Vol. 1. — P. 164-172.

149. Kobayashi, A. Effect of cadmium on calcium metabolism of rats, in: Trace Substance / A. Kobayashi // *Environmental Health* — 1973. — Vol. 7. — P. 224-232.

150. Kolthoff, I. M. Treatise on analytical chemistry / I.M. Kolthoff, P.J. Elving // *Ecologica* — 1996. — Vol. 5. — P. 293-297.

151. Krishnamurty, G.S.R. Biogeochemistry of soil cadmium and the impact on terrestrial food chain contamination / G.S.R. Krishnamurty, D.F.E. McArthur, M.K. Wang [et al.] // *Biogeochemistry of trace elements in the rhizosphere*. — 2005. — Vol. 2. — P. 197-206.

152. Lambert G., Cloarec M.F., Pennisi M. Volcanic output of S₀₂ and trace metals: A new approach // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1988. Vol. 52. P. 39-42.

153. Landolt-Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group IV: Physical Chemistry; Volume 11: Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data, 2008, p. 243—355.

154. Li Y, Sun H, Li H, et al. Dynamic changes of rhizosphere properties and antioxidant enzyme responses of wheat plants (*Triticum aestivum* L.) grown in mercury-contaminated soils, 2013, p93-97.

155. Llamas A., Ullrich C.I., Sanz A. Cd²⁺ effect on transmembrane electrical potential difference, respiration and membrane permeability of rice (*Oryza sativa* L.) roots // *Plant Soil*. 2000. V. 219. P. 21–28.
156. Lucena, J. J., Hernandez L. E., S. Olmos, Micronutrient content in graminaceous and leguminous plants contaminated with mercury, Lisbon, Portugal, 1993 P. 531-537.
157. Maily M., Bishop K., Bridman L. et al. Critical levels of atmospheric pollution for operation modeling of mercury in forest and lakes ecosystems // *Sc. Tot. Environ*. 2003.V.304. P. 83-106.
158. Maliwal P. L., I. N. Gupta. Response of barley (*Hordeum vulgare*) to different fertility levels and phenyl mercuric acetate under tank bed condition, 1993, Indian, p 587-590.
159. Marešová, J., Horník, M., Pipíška, M., Augustín, J.: Sorption of Co²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Cs⁺ ions by activated sludge of sewage treatment plant. *Nova Biotechnol.*, 10, 2010, 53-61
160. Murzaeva S.V., Effect of heavy metal on wheat seedlings: activation of antioxidant enzymes. *Appl Biochem Microb*, 2004, p 98–103.
161. Naidu R., R.S. Kookana, M.E. Sumner, R.D. Harter, K.G. Tiller Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review // *Journal of Environmental Quality*. – 1997.- Issuer 3. – V. 26. – P. 602-617.
162. Nan Z., Zhao C., Li J., Chen F., Relations between soil properties and selected heavy metal concentrations in spring wheat grown in contaminated soils, 2002, p.205–213.
163. Neng-Chang C., Huai-Man C. Chemical behavior of cadmium in wheat rhizosphere // *Pedosphere*. – 1992. – V.2. – P. 363.
164. Nriagu J.O. A silent epidemic of environmental metal poisoning? // *Environ. Pollut.*, 1988. V. 50. № 1-2 (sp. issue). P. 139-161.
165. Pacyna J.M. Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources // *Adv. Environ. Sci. Technol*. 1986. V. 17. P. 33–52.

166. Patra B., Manomita S., Sharma F., Archana V. Mercury Toxicity in Plants/ 2000, New York , p 202-205. Petrikova V., Ustjak S., Roth J. Heavy-metals contamination of agricultural crops and soils in 5 regions of the czech-republic with different immission pollution load, 1995; p 41–53.

167. Pongratz R., Heumann K.G. Determination of monomethyl cadmium in the environment by differential pulse anodic stripping voltammetry, 1996. Vol. 68. No. 7. P. 1262–1266.

168. Pongratz R., Heumann K.G. Production of methylated mercury, lead, and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions // *Chemosphere*, 1999. Vol. 39. No. 1. P. 89–102.

169. Qingyun W. , Jiabao Z., Xiuli X. The accumulation and transfer of arsenic and mercury in the soil under a long-term fertilization treatment \ *Journal of Soils and Sediments* 2016, 16, p. 427–437.

170. Roane T.M., Kellog S.T. Characterization of bacterial communities in heavy metal-contaminated soils // *Can. J. Microbiol.* –1996. –V.42. – P. 593.

171. Robinson B.H. Cadmium adsorption by rhizobacteria: implications for New Zealand pastureland // *Agric. Ecosyst. Environ.* – 2001. – V. 87. – P. 315-321

172. Ross, S. M. 1994. Toxic metals in soil-plant systems. John Wiley, Chichester, England.

173. Ryaboshapko A., Gusev A., Afinogenova O. et al. Monitoring and modelling of lead, cadmium and mercury transboundary transport in the atmosphere of Europe. Moscow, 1999. 78 p.

174. Salt D. E., Blaylock M., Kumar P. B., Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants // *Biogeochemistry.* – 1995. – V.13. – P. 468-474.

175. Scheuhammer A.M., Meyer M.W., Sandheinrich M.B., Effect of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish // *Ambio*, 2007. Vol. 36. No. 1. P. 12–18.

176. Szymczak, J. & H. Grajeta. 1992. Mercury contents in soil and plant material. *Polish J. Food Nutr.*, p 31-39.
177. Wang Q., Zhang Email J., Xin X., Zhao B., Ma D., Zhang H. The accumulation and transfer of arsenic and mercury in the soil under a long-term fertilization treatment // *Journal of Soils and Sediments*. – 2016. – 16. – pp. 427–437.
178. Zarcinas B.A., Pongsakul P., Mclaughlin M.J Heavy metal in soils and crops in Southeast Asia. 2. Thailand. *Environ Geochem Health.*, 2004 p. 359–371.
179. Zhang M.Q., Zhu Y.C., Deng R.W. Evaluation of mercury emission to the atmosphere from coal combustion, China // *Ambio*, 2002. Vol. 31. P.482–484.
180. Zhang, Z., Q. Lu & F. Fang. 1989. Effect of mercury on the growth and physiological function of wheat seedlings. p. 10-13.
181. Zhou L.S. *Chinese Agricultural Geography*. Science Press; Beijing, China: 2000, p. 41-48.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Вынос кадмия злаковыми растениями в опыте с водной культурой

Возраст растений, сутки	Овес		Пшеница	
	надземная часть	корни	надземная часть	корни
10	0,270	0,468	0,088	0,527
14	1,023	0,574	0,522	--
18	1,254	1,219	1,009	1,994
23	1,356	1,747	1,162	2,785
28	2,342	1,996	1,744	3,920
31	-	2,674	-	5,132
35	2,799	3,429	2,840	-
38	2,913	-	2,925	-
42	3,044	4,441	2,910	-
R	0,70	0,72	0,85*	0,94*

Примечание: *- корреляция существенна на уровне значимости 0,05