

УДК 546.56 +546.74 +546.73 +546.81:631.41

НАДХОДЖЕННЯ І РОЗПОДІЛ ЙОНІВ КУПРУМУ(II), ЦИНКУ, ПЛЮМБУМУ(II), КАДМІЮ В СИСТЕМІ ҐРУНТ – РОСЛИНА

Природні екосистеми зазнають антропогенного навантаження через розвиток промисловості та транспортних мереж. Серед полютантів, які в значних кількостях надходять у навколишнє середовище і можуть накопичуватися рослинами, виділяють цинк, купрум, плюмбум та кадмій. Все частіше виникає необхідність одержання та оцінки інформації про ступінь забруднення ґрунтів і встановлення кореляції між накопиченням важких металів у ґрунтах і рослинах певних екосистем [1].

Слід зазначити, що рослинні організми чутливі до стану навколишнього середовища і активно реагують на його зміну. Вплив техногенних чинників в однаковій мірі відчувають як культурні рослини, так і рослини природного фітоценозу. Останні краще пристосовуються до умов техногенного забруднення, практично без шкоди для життєдіяльності накопичують велику кількість елементів у своїх тканинах. Рослини, що виявляють таку здатність (особливо групи трав'янистих), можна розглядати як акумулятори важких металів і застосовувати їх для тестування забруднення місцевості. Це дозволить проводити заходи по оздоровленню ґрунтів та очищенню їх від шкідливої дії токсичних елементів [2, 3]. Тому метою роботи є вивчення здатності деяких видів рослин, що ростуть у зонах промислового забруднення, до накопичення важких металів.

Для проведення зазначених досліджень були обрані експериментальні площі в промислових районах м. Гомеля – у північно-західному та західному районах, а також у найбільш сприятливому з екологічної точки зору районі – селищі Чонки (санаторно-курортна зона).

Об'єктами дослідження слугували ґрунт зазначених районів та рослини природного фітоценозу, які належать до наступних родин: Злакові – Poaceae (Кострець безостий – *Bromopsis inermis* L., Грястиця збірна – *Dactylis glomerata* L., Костриця лучна – *Festuca pratensis* Huds.); Бобові – Fabaceae (Конюшина повзуча – *Trifolium repens* L., Горошок мишачий – *Vicia cracca* L., Чина лучна – *Lathyrus pratensis* L.); Складноцвіті (айстрові) – Compositae (Asteraceae) (Деревій майже звичайний – *Achillea submillefolium* Klok. et Krytzka, Пижмо звичайне – *Tanacetum vulgare* L., Кульбаба лікарська – *Taraxacum officinale* L.).

Для відбору проб ґрунтів і рослин закладалися 15 площ розміром 25 м². З кожною площею відбирали одну об'єднану пробу, що складається з 20 точкових відборів. Глибина відбору становила 0-15 см, а маса об'єднаної проби – близько 500 г. Кожну середню пробу розміщували в марковані пакети.

Рослинні зразки відбиралися в травні - липні з восьмої до десятої години ранку в суху погоду. Для аналізу відбиралися неушкоджені трав'янисті рослини з подальшим відділенням надземної фітомаси від кореневої. Співвідношення видів на пробних майданчиках було постійним протягом експерименту. Визначали вміст важких металів у надземній фітомасі та у кореневій системі трав'янистих рослин [4].

У відібраних зразках ґрунтів нами визначені наступні показники: актуальна та потенційна кислотність, сума поглинених основ, вміст гумусу, концентрації валових і рухомих форм важких металів (Cu, Zn, Pb, Cd) у ґрунтах і рослинних зразках.

Відомо, що вміст валових і рухомих форм досліджуваних катіонів у ґрунтах визначається різними регіональними факторами і піддається коливанням. Важливе значення для оцінки наслідків забруднення важкими металами має визначення рівня природного вмісту елементів в ґрунтах та вивчення закономірностей їх міграції.

На першому етапі експериментальних досліджень нами було визначено валовий вміст елементів у ґрунтах (табл. 1).

Згідно табл.1 спостерігається перевищення орієнтовно допустимих концентрацій (ОДК) валових форм плюмбуму, купруму та кадмію в ґрунтах промислової зони в 2.4, 1.6 і 2.2 рази відповідно.

Таблиця 1

Усереднені показники вмісту валових форм важких металів у ґрунтах (мг/кг)

Місце відбору	Йони металів, мг/кг			
	плюмбум	цинк	купрум	кадмій
Промислова зона	75.3	41.2	52.1	1.12
с. Чонки	58.5	34.1	36.5	0.55
(ОДК) [5]	32	55	33	0.5

Одержані результати вмісту рухомих форм металів у досліджуваних ґрунтах узагальнено в табл. 2-3.

Рухливі форми важких металів у ґрунтах (мг/кг)

Важкі метали	Середні значення показників		рН		гумус	
	1	2	1	2	1	2
Плюмбум	3.7	2.3	5.36	5.60	1.20	2.15
Цинк	23.4	14.3				
Купрум	2.7	2.3				
Кадмій	0.5	0.2				

Примітка: 1 - промислова зона, 2 - с. Чонки

Аналіз рухомих форм елементів показав, що їх вміст не перевищує ГДК. Отримані експериментальні дані при вивченні питання надходження і розподілу іонів купруму, цинку, плюмбуму і кадмію в системі ґрунт – рослина вказували на правильність вибору санаторно-курортної зони с. Чонки в якості контролю.

Таблиця 3

ГДК важких металів і допустимі рівні їх вмісту за показниками шкідливості (мг/кг ґрунту) (ГН 2.1.7.2041-06)

Назва елемента	ГДК, з урахуванням фону	Показники шкідливості		
		Транслокаційний	Водний	Загальносанітарний
Рухомі форми				
Купрум	3.0	3.5	72.0	3.0
Цинк	23.0	23.0	200.0	37.0
Плюмбум				6.0
Валовий вміст				
Плюмбум	30.0	35.0	260.0	32.0
Купрум	55	-	-	-
Цинк	100	-	-	-

Доступними для рослин є ті форми важких металів, які можна вилучити з ґрунту розчиненням у кислотах (у нашому випадку - 0,1 М хлоридна кислота). Коренева система рослин засвоює неадсорбовані ґрунтовим поглинаючим комплексом іони важких металів. Залежність накопичення іонів металів у рослинах встановлювали за вмістом їх рухомих форм у ґрунтового розчині. Результати досліджень металоакумулюючої здатності деяких видів рослин представлені в табл. 4.

Таблиця 4

Вміст іонів важких металів у коренях рослин (мг/кг абсолютно сухої речовини)

Вид рослини	Вміст елементів							
	Плюмбум		Цинк		Купрум		Кадмій	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Кострець безостий	5.28	5.22	16.42	16.20	7.55	7.43	0.36	0.25
Грястиця збірна	6.43	6.32	17.95	16.30	7.82	7.13	0.30	0.20
Костриця лучна	5.96	5.85	17.41	17.10	7.49	7.18	0.28	0.17
Конюшина повзуча	3.26	2.55	16.35	16.24	5.13	4.70	0.31	0.19
Горошок мишачий	3.55	3.49	18.10	17.95	6.30	5.65	0.36	0.21
Чина лучна	3.52	2.38	17.32	17.20	5.80	5.22	0.34	0.18
Деревій майже звичайний	3.69	3.52	19.42	19.34	7.10	6.85	0.35	0.20
Пижмо звичайне	3.72	3.45	18.70	17.40	7.60	7.45	0.32	0.18
Кульбаба лікарська	3.85	4.25	19.15	19.10	7.45	7.18	0.30	0.21

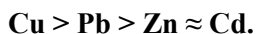
Згідно неї, найбільшу кількість плюмбуму в кореневій системі накопичували представники родини Злакові. З досліджених видів рослин представники родини Складноцвітих та горошок мишачий (родина Бобові) характеризувалися великим накопиченням цинку в коренях. Найменші показники мали конюшина повзуча і кострець безостий. При надходженні купруму в кореневу систему рослин менше накопичення зазначалося для представників родини Бобових (конюшина повзуча, чина лучна). Для аналогічних даних по кадмію видової диференціації не знайдено.

Таким чином, надходження досліджуваних елементів у кореневу систему рослин визначається їх видовими та фізіологічними особливостями.

Для вивчення особливостей надходження та розподілу йонів купруму(II), цинку, плюмбуму(II) та кадмію в системі ґрунт - рослина розраховано коефіцієнт накопичення (відношення вмісту елемента в кореневій системі рослини до вмісту в ґрунтах).

Прийнято вважати, що зазначений коефіцієнт відображає надходження елементів з ґрунту до коренів (табл. 5).

Відповідно до табл. 5, за збільшенням коефіцієнтів накопичення елементів в рослинах їх можна розташувати в наступний ряд:



Значення коефіцієнтів накопичення елементів в рослинах

Вид рослини	Значення коефіцієнтів накопичення							
	Плюмбум		Цинк		Купрум		Кадмій	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Кострець безостий	1.42	2.27	0.70	1.13	2.80	3.23	0.72	1.25
Грястиця збірна	1.74	2.75	0.77	1.14	2.90	3.10	0.60	1.00
Костриця лучна	1.61	2.54	0.74	1.20	2.77	3.12	0.56	0.85
Конюшина повзуча	0.88	1.11	0.70	1.14	1.90	2.04	0.62	0.95
Горошок мишачий	0.96	1.52	0.77	1.26	2.33	2.46	0.72	1.05
Чина лучна	0.95	1.03	0.74	1.20	2.15	2.27	0.68	0.90
Деревій майже звичайний	1.00	1.53	0.83	1.35	2.63	2.98	0.70	1.00
Пижмо звичайне	1.01	1.50	0.80	1.22	2.81	3.24	0.64	0.90
Кульбаба лікарська	1.04	1.85	0.82	1.34	2.76	3.12	0.60	1.05

Примітка: 1 - промислова зона, 2 - с. Чонки

Значення коефіцієнтів накопичення варіювали для купруму від 1.90 (конюшина повзуча) до 3.24 (пижмо звичайне); для плюмбуму - від 0.88 (конюшина повзуча) до 2.75 (грястиця збірна); для цинку - від 0.70 (конюшина повзуча) до 1.35 (деревій майже звичайний); для кадмію - від 0.56 (костриця лучна) до 1.25 (кострець безостий). При цьому великі значення коефіцієнтів відзначалися для умов санаторно-курортної зони с. Чонки. Це явище, мабуть, пов'язане з блокувальними механізмами та існуванням фізіологічних бар'єрів надходження токсикантів у рослини, які збільшуються в умовах підвищеного техногенного навантаження. Встановлено, що конюшина повзуча характеризується найменшим надходженням сполук плюмбуму, цинку і купруму в кореневу систему, про що свідчать наведені величини коефіцієнтів накопичення.

Для вивчення процесів розподілу елементів у системі коренева система - надземна частина визначали кількісний вміст і розраховували коефіцієнти транслокації купруму, цинку, плюмбуму та кадмію (відношення вмісту елементів у надземній фітомасі до їх вмісту в коренях) (табл. 6-7).

Таблиця 6

Вміст важких металів у надземних частинах рослин (мг/кг абсолютно сухої речовини)

Вид рослини	Вміст елементів							
	Плюмбум		Цинк		Купрум		Кадмій	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Кострець безостий	2.55	2.15	16.10	14.20	4.50	1.45	0.14	0.11
Грястиця збірна	2.95	2.70	13.30	12.42	6.45	1.30	0.12	0.08
Костриця лучна	2.80	2.65	15.50	13.60	5.10	2.05	0.15	0.10
Конюшина повзуча	3.40	3.15	30.10	26.45	2.37	0.89	0.30	0.21
Горошок мишачий	3.20	3.05	30.30	28.70	2.45	1.15	0.28	0.22
Чина лучна	3.20	2.80	29.55	27.40	2.75	1.10	0.32	0.20
Деревій майже звичайний	1.30	1.15	24.80	11.70	6.75	1.80	0.07	0.04
Пижмо звичайне	1.27	1.16	16.10	12.30	5.65	1.80	0.06	0.04
Кульбаба лікарська	1.25	1.14	23.90	10.45	5.35	2.10	0.05	0.03

Примітка: 1 - промислова зона, 2 - с. Чонки

Таблиця 7

Значення коефіцієнтів транслокації елементів з кореневої системи в надземну фітомасу

Вид рослини	Вміст елементів							
	Плюмбум		Цинк		Купрум		Кадмій	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Кострець безостий	0.48	0.41	0.98	0.88	0.60	0.20	0.39	0.44
Грястиця збірна	0.46	0.43	0.74	0.76	0.82	0.18	0.40	0.40
Костриця лучна	0.47	0.45	0.89	0.79	0.68	0.29	0.54	0.59
Конюшина повзуча	1.04	1.24	1.84	1.63	0.46	0.19	0.97	1.00
Горошок мишачий	0.90	0.87	1.67	1.60	0.39	0.20	0.78	1.22
Чина лучна	0.90	1.18	1.71	1.53	0.47	0.21	0.94	1.11
Деревій майже звичайний	0.43	0.33	1.28	0.60	0.95	0.26	0.20	0.20
Пижмо звичайне	0.34	0.34	0.87	0.71	0.74	0.24	0.19	0.22
Кульбаба лікарська	0.32	0.27	1.25	0.55	0.72	0.29	0.17	0.14

Примітка: 1 - промислова зона, 2 - с. Чонки

Переважає накопичення металів у коренях (табл. 7) пояснюється тим, що при проникненні в цитоплазму клітини відбувається інактивація і депонування значних кількостей важких металів завдяки утворенню малорухомих сполук з органічними речовинами. Рослини, в певній мірі, за допомогою

фізіологічних бар'єрів можуть обмежувати пересування токсичних елементів з кореневої системи у надземну.

В експериментальних умовах рослини (представники родини Бобових) характеризуються високими значеннями коефіцієнтів переходу плюмбуму, цинку та кадмію в надземну фітомасу, порівняно з іншими агроботанічними групами. Значення коефіцієнтів транслокації у рослин зазначеної родини досягають 0.90-1.84. Загалом за збільшенням розрахованих коефіцієнтів досліджувані елементи утворюють наступний ряд:



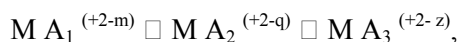
Значення коефіцієнтів транслокації для всіх досліджених видів рослин, що ростуть в промисловій зоні, вищі, що може бути пов'язане з додатковим пиловим забрудненням та впливом інших факторів.

Експериментально встановлено факт зміни вмісту катіонів металів у ґрунтовому розчині, кореневій системі та у вегетуючій рослині загалом. Це має особливе значення, оскільки обумовлене значним розходженням здатності до взаємодії з функціональними групами, які містяться в речовинах кореневої системи і надземної фітомаси.

Зниження у зазначеній вище послідовності вмісту йонів металів у надземних частинах рослин відображає стабільність комплексів, що утворюються з органічними сполуками в ґрунті, ґрунтовому розчині та з біоорганічними сполуками, що містяться в кореневій системі та надземній частині рослини. З цього можна зробити висновок, що між вмістом катіонів купруму, плюмбуму, кадмію та цинку в ґрунтовому розчині та у кореневій системі, з одного боку і, кореневою системою і біомасою – з іншого, існують дві рівноваги:



Стабільність комплексних йонів в системі: ґрунтовий розчин – корінь – фітомаса визначається наступним рядом:



де m, q, z – заряди йонів сполук A_1 , A_2 , A_3 .

Запропоновані в загальному вигляді комплекси можуть відрізнятися розміром, що ускладнює їх проникнення через мембрану. Формування комплексів у кожній частині системи (ґрунтовий розчин – коренева система – біомаса – листя) забезпечує проникнення через мембрану аквакомплексів, димеризованих аквагідроксикомплексів та органічних йонів або молекулярних форм відповідно до термодинамічних умов встановлення стану рівноваги між усіма частками, що реагують. Перспективним, на думку авторів, є питання встановлення закономірностей розподілу йонів металів у полікомпонентній ґрунтовій системі та транслокації катіонів в системі ґрунт - рослини з врахуванням формування термодинамічно можливих комплексних форм.

Таким чином, дослідження вмісту йонів плюмбуму, цинку, купруму та кадмію показали перевищення ОДК валових форм плюмбуму, купруму та кадмію в ґрунтах промислової зони м.Гомель у 2.4, 1.6 і 2.2 рази відповідно. При цьому вміст рухомих форм елементів не перевищує ГДК. Зразки ґрунту, що відібрані в санаторно-курортній зоні можуть бути використані для порівняння і контролю при вивченні акумуляції важких металів у системі ґрунт - рослина.

Встановлена видова специфіка в накопиченні купруму, цинку та плюмбуму в кореневій системі рослин, що належать до різних систематичних груп. З досліджуваних рослин представники родини Бобових характеризуються високими значеннями коефіцієнтів переходу плюмбуму, цинку та кадмію в надземну фітомасу.

Значення коефіцієнтів для всіх досліджуваних видів рослин, які знаходилися в промисловій зоні є вищими, що може бути пов'язано з додатковим пиловим забрудненням та впливом інших факторів. За накопиченням купруму, цинку, кадмію та плюмбуму в фітомасі досліджуваних рослин промислової зони можна певною мірою судити про екологічно значущий вміст важких металів у ґрунті.

Експериментальна частина

У відібраних зразках ґрунтів актуальну та потенційну кислотність, суму поглинених основ визначено за Каппеном-Гільковцем, вміст гумусу – за методом Тюрина. Концентрації валових і рухомих форм Cu, Zn, Pb та Cd в ґрунтах і рослинних зразках визначено методом атомно-абсорбційної спектроскопії з полум'яною атомізацією на приладі спектрометр атомно-абсорбційний Solaar M-6.

Для визначення вмісту важких металів у рослині брали зразок масою 5 г і обзолювали його в муфельній печі за температури червоного розжарювання. Одержаний залишок обробляли сумішшю концентрованих кислот (2 мл нітратної та 3 мл хлоридної) і випарювали на піщаній бані до зникнення оксидів нітрогену. Сухий залишок розчиняли в 0.1 М розчині хлоридної кислоти та досліджували вміст купруму, цинку, плюмбуму та кадмію.

РЕЗЮМЕ

У роботі розглянуто особливості розподілу йонів купруму, цинку, плумбуму та кадмію в ґрунті та їх накопичення рослинами природного фітоценозу. Виявлено характер розподілу елементів у ґрунті та поглинання катіонів металів ґрунтовим поглинаючим комплексом. Розраховано коефіцієнти накопичення, що відображає кореневе надходження елементів у рослини з ґрунту. Єдиним об'єктивним показником наявності доступної для рослин кількості елементів є лише конкретний вид рослини. За накопиченням у фітомасі рослин того чи іншого важкого металу можна судити про екологічно значущий його вміст у ґрунті.

РЕЗЮМЕ

В работе рассматриваются особенности распределения ионов меди, цинка, свинца и кадмия в почве и накопление их растениями естественного фитоценоза. Выявлен характер распределения элементов в почве и поглощения катионов металлов почвенным поглощающим комплексом. Рассчитаны коэффициенты накопления, отражающие корневое поступление в растения элементов из почвы. Единственным объективным показателем наличия доступного для растений количества элементов является только конкретный вид растения. По накоплению в его фитомассе того или иного тяжелого металла можно судить об экологически значимом его содержании в почве.

SUMMARY

The paper deals with the peculiarities of the distribution of ions of copper, zinc, lead and cadmium in soil and with the accumulation of these ions by plants of natural phytocenosis. The character of the distribution of elements in soil and the absorption of metal cations by the soil absorbing complex. The coefficients of accumulation, reflecting root penetration of the elements from soil into plants, were calculated. The only objective indicator of the presence of the number of elements available for plants is the particular type of plant. According to the accumulation of a heavy metal in its biomass we can judge about its ecologically significant level in the soil.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кудряшова В. И. Изучение содержания тяжелых металлов в дикорастущих растениях с целью дальнейшего использования в фиторемедиационном методе очистки почв / В. И. Кудряшова, Н. Ф. Санаев, Л. Т. Сашкаева // Биотехнология на рубеже двух тысячелетий: материалы междунар. науч. конф. – Саранск: изд-во Морд. ун-та, 2001. – С. 235, 236.
2. Русин В. Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии / В. Г. Русин. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303 с.
3. Головатый С. Е. Тяжелые металлы в агросистемах Республики Беларусь / С. Е. Головатый; под ред. Т. В. Левитана. – Минск: унитарн. предпр. Институт почвовед. и агрохим., 2002. – 235 с.
4. Хаданович А. В. Особенности распределения и иммобилизации ионов тяжелых металлов в системе почва – растения (на примере Гомельского региона): автореф. дис. ...канд. хим. наук: 03.00.16 / А. В. Хаданович; Гом. гос. ун-т. – Гомель, 2008. – 22 с.
5. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве (валовое содержание, мг/кг почвы) (ГН 2.1.7.2511-09). Зарегистрировано в Минюсте РФ 23.06.2009 г., рег. № 14121. <http://vsesnip.com/Data1/55/55917/>

Поступило до редакції 03.03.2012 р.

І. Д. Лучейко

Тернопільський національний технічний університет ім. І. Пулюя

УДК 66.023:519.86

РЕГУЛЮВАННЯ ШВИДКОСТІ ПОТОКУ В СИСТЕМІ «КАТАЛІТИЧНА РЕАКЦІЯ $A_1 \rightleftharpoons \alpha A_2$ + ПРОТОЧНИЙ РЕАКТОР ЗМІШУВАННЯ» ПРИ ДЕЗАКТИВАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРА

Умовні позначення

Розмірні величини

C_1^{ex} , C_{01}^{ex} , C_i , C_{0i} – концентрації реагентів миттєві та номінальні на вході і виході, моль/м³;

k_i , k_{0i} – константи швидкостей прямої та зворотної реакцій, (моль/м³)^{1-n_i} · с⁻¹;

$k_{0(i)}$ – константи швидкостей дезактивації каталізатора, (моль/м³)^{(n_i-1)(d_i-1)} · с^{d_i-2};

V , V_0 – реакційні об'єми, м³;

v^{ex} , v , v_0 – об'ємні швидкості потоку на вході та виході, м³/с;

w_i , w_{0i} – швидкості реакцій, моль/(м³ · с);

τ , τ_0 – час і номінальний середній час перебування реагентів в апараті, с.