



*Двенадцатая Международная научно-техническая конференция
«Оптические методы исследования потоков»
Москва, 25 — 28 июня 2013 г.*

УДК 535.8

Т.А. Чуднова

*Филиал "Угреша" Международного университета природы, общества и человека "Дубна",
Россия,
140090, Дзержинский Московской области, Академика Жукова ул., 24,
E-mail: center@uni-u.ru*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА ПОЧВ НА РАЗВИТИЕ РАСТЕНИЙ
С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

АННОТАЦИЯ

В работе представлены данные спектрального исследования образцов тестовых растений, выращенных на загрязненных почвах с добавками природных сорбентов.

Показано, что внесение цеолитов и шунгитов позволяет очищать почву от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов. Методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне $1800-1200\text{ см}^{-1}$ без поляризации светового потока и в параллельно и перпендикулярно поляризованном свете получены спектры внешних структур и клеток растительного объекта, определены дихроизмы полос поглощения.

Установлено, что внесение сорбентов в почвы увеличивает продуктивность почв, оказывая положительное влияние на развитие растений. С использованием ИК-спектроскопии установлено, что присутствие в почве цеолита повышает адаптивные свойства растений к окружающей среде.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ ОБЪЕКТЫ, СОРБЕНТЫ, ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ВВЕДЕНИЕ

В связи с постоянным ростом мегаполисов и усиливающимся загрязнением окружающей среды, возникла угроза устойчивости городских экосистем. Негативному воздействию урбанизации подвергаются не только большинство местных видов флоры и фауны, но и почвы, которые являются неотъемлемой частью городской экосистемы. В последние годы была осознана проблема деградации почвенного покрова городов, стало уделяться внимание оценке экологического вреда, причиненного окружающей среде уничтожением почвенного покрова. Под влиянием городских условий формируются особые антропогенно - измененные почвы - урбаноземы, ранее называемые почво-грунтами, которые по свойствам значительно отличаются от зональных почв. Как правило, эти отличия носят неблагоприятный или, в лучшем случае, нейтральный характер для произрастания большинства видов растений. Негативное влияние условий города на зеленые насаждения проявляется через изменения свойств почв, через загрязнение атмосферы и грунтовых вод, повышенный уровень шума, а также через механические повреждения.

Для повышения качества загрязненных почв используют различные методы, одним из них является внесение в урбаноземы природных сорбентов - цеолитов и шунгитов, способных сорбировать наиболее распространенные в городских почвах токсиканты - тяжелые металлы и нефтепродукты. [1, 2, 3, 4] Общеизвестен метод биотестирования почв

для определения их качества [5], основанный на определении скорости прорастания и величине биомассы тестовых растений. В работе [6] показано, что объективную информацию об эффективности очистки почв с помощью сорбентов, можно получить на основе исследования градиента свойств живых клеток тестового растения методом спектроскопии внутреннего отражения.

В настоящей работе предложено использование вышеназванного метода для определения вида сорбента, наилучшим образом влияющего на развитие растений.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

При проведении эксперимента использовался шунгит Максовского месторождения Карелии и цеолит Холинского месторождения фракции 0,1-0,7 мм. Объектами исследования служили загрязненные почвы, пробы которых были отобраны методом конверта на территории г. Дзержинский Московской области вдоль городских магистралей на расстоянии не более 3 м от автодорожного полотна с глубины 0-20 см.

В отдельные пробы урбаноземов добавляли цеолит и шунгит в количестве 5 % масс. и проводили биотестирование исходных почв и полученных почвенных субстратов. В качестве тестовых растений использовался кресс-салат.

Анализ содержания подвижных форм тяжелых металлов в почвенных образцах до и после контакта в течение 2 недель с сорбентами проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии, определение содержания нефтепродуктов - на анализаторе "Флюорат-02-3М". Одновременно контролировали изменение рН водной вытяжки почвенных образцов и содержание углерода органических соединений в них методом фотометрии.

Свойства клеток тестовых растений, выращенных на исследованных исходных и обработанных сорбентами почвах, изучали методом спектроскопии внутреннего отражения на приборе ИКС-29.

В работах [6, 7] показано, что использование спектрального метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения для неинвазивного исследования живых клеток с использованием поляризованного света в ИК-диапазоне позволяет определить изменение степени пространственной организации (упорядоченности) химических связей молекул биополимеров. Уменьшение энтропии, являющееся показателем благополучия экосистемы, выражается через повышение структурированности в пространственной организации клетки, дихроизм молекулярных структур биохимических составляющих клеток.

Метод МНПВО (многократное нарушенное полное внутреннее отражение) основан на явлении проникновения электромагнитного излучения из оптически более плотной среды в оптически менее плотную при углах падения $\theta < \theta_{кр}$, где

$$\theta_{кр} = \arcsin \left(\frac{n_1}{n_2} \right),$$

где n_1 – показатель преломления измерительного элемента (более плотная среда), n_2 – показатель преломления исследуемого объекта (менее плотная среда).

Данный метод позволяет вести анализ многокомпонентных, гетерогенных, сильно рассеивающих и даже непрозрачных веществ. Анализируемое вещество наносится на измерительный элемент, который устанавливается в приставку, а приставка в кюветное отделение инфракрасного спектрометра. После настройки приставки записываются спектры образца. Как правило, специальной подготовки образца для получения спектра не требуется. При построении калибровочной линии возможно вести количественный анализ по полосам поглощения. Возможна расшифровка химических связей при использовании сводной схемы характеристических групповых частот.

Известно, что интенсивность полос поглощения МНПВО при оптимальном выборе условий получения спектров, определяемая экспериментально, связана с количеством исследуемого вещества следующим соотношением:

$$-\ln R = \alpha N d_{\text{эф}} = \varepsilon C N d_{\text{эф}},$$

где α - показатель поглощения вещества, см^{-1} ;

ε - молярный коэффициент поглощения вещества в прозрачном растворителе, $\text{л}/\text{см} \cdot \text{моль}$;

C - концентрация, $\text{моль}/\text{л}$;

R - коэффициент отражения, измеряемый в опыте;

$d_{\text{эф}}$ - эффективная толщина исследуемого образца, см ;

N - число отражений.

В свою очередь, эффективная толщина зависит от возмущения амплитуды электрического поля на границе раздела сред с различными показателями преломления. Для массивного образца, толщина которого намного больше глубины проникновения затухающего поля, в случае плоскополяризованного света для перпендикулярной и параллельной компонент имеем соответственно:

$$d_{\text{эф}\perp} = 2d_p \cdot \cos\theta / (1 - n_{21}),$$

$$d_{\text{эф}\parallel} = d_{\text{эф}\perp} \{ (2\sin^2\theta - n_{21}) / [(1 + n_{21})\sin^2\theta - n_{21}] \} d_p,$$

где $n_{21} = n_2 / n_1$ - относительный показатель преломления,

n_2 - показатель преломления вещества (в случае поглощения показатели преломления и поглощения связаны следующей зависимостью $n_2 = n_1 - ik_2$),

n_1 - показатель преломления материала измерительного элемента МНПВО,

θ - угол падения,

d_p - глубина проникновения затухающего поля.

Изучение ориентации молекул отдельных компонентов клеток на поверхности измерительного элемента может быть выполнено путем анализа интенсивности полос поглощения в спектре МНПВО, полученном при разной поляризации плоскополяризованного света для какого-нибудь из углов θ . Наиболее удобно выполнить этот анализ для $\theta = 45^\circ$, так как при этом в случае изотропного распределения молекул $2d_{\text{эф}\perp} = d_{\text{эф}\parallel}$, а среднее значение $d_{\text{эф}} = (d_{\text{эф}\perp} + d_{\text{эф}\parallel}) / 2$ примерно равно d_p .

Оценка $d_{\text{эф}\parallel\perp}$ может быть проведена также по оптической плотности образцов из выражения:

$$D_{\parallel\perp} = -\lg R_{\parallel\perp}^N = \alpha \cdot N \cdot d_{\text{эф}\parallel\perp}.$$

Отсюда следует вывод, что по изменению оптической плотности $D_{\parallel\perp}$ можно судить об изменениях эффективной толщины $d_{\text{эф}\parallel\perp}$ при разных направлениях поляризации источника излучения.

Перед проведением опыта необходимо убедиться, что для выбранных экспериментальных условий выполняется последнее выражение. Использование этого выражения значительно облегчает аналитическую часть работы, так как позволяет воспользоваться линейной зависимостью D от величины $d_{\text{эф}}$.

Оценка упорядоченности структурной организации ведется через расчет оптических показателей (дихроичных отношений) спектров биополимеров исследуемого растительного объекта методом базовой линии. [7]

Методика измерения. Образец растительного объекта располагали на измерительном элементе и снимали спектры внешних структур и клеток растительного объекта в диапазоне $1800-1200 \text{ см}^{-1}$ без поляризации светового потока и в параллельно и перпендикулярно поляризованном свете. Для получения спектров внешних структур использовали

измерительный элемент KO_2 , изготовленный из сульфида цинка, спектры внутренних клеток получали на германиевом измерительном элементе.

Результаты экспериментов показали, что:

- природные сорбенты – шунгит и цеолит – при контакте с загрязненной почвой способны менять ее состав (очищать) от поллютантов органической и неорганической природы, обеспечивая снижение концентрации тяжелых металлов (цинка, свинца и кадмия) на 85-100% и нефтепродуктов на 70-100%.
- с помощью природных сорбентов можно регулировать кислотность почв: путем внесения шунгитов – смещать рН в кислую сторону, цеолитов – подщелачивать;
- природные сорбенты незначительно меняют уровень органического углерода в почвах;
- на почвах с добавками сорбентов во всех случаях отмечалась более высокая продуктивность по биомассе тестового растения в сравнении с результатами, полученными на исходных почвах;
- методом биотестирования сложно выявить четкие закономерности влияния состава почвы на развитие растений.

С целью получения более подробных данных о влиянии сорбентов (шунгита, цеолита) на развитие растений в соответствии с вышеизложенной методикой были получены спектры образцов растений, выращенных на почвенных образцах с добавками шунгита и цеолита.

Были сняты спектры без поляризации и в параллельно и перпендикулярно поляризованном свете для растительных образцов (внешних структур и внутренних слоев клеток). (см. рис.1-12) Для всех полученных спектров сравнивали интенсивность (наличие) полос поглощения в диапазонах 1730 см^{-1} , $1650 - 1620\text{ см}^{-1}$ и 1550 см^{-1} , характерных соответственно для липидов, амида -1 (C – O связь) и амид – 2 (N – H связь). Названные вещества определяют синтез жизненно важных для клеток белков.



Рисунок 1. Спектр внешних структур клетки кресс-салата без поляризации (цеолит)

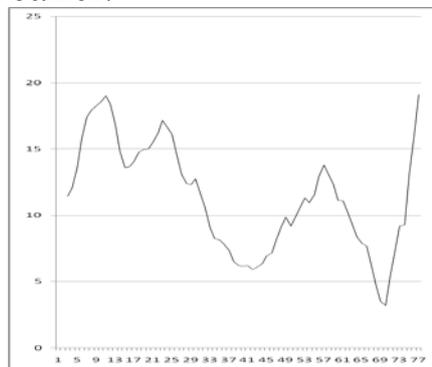


Рисунок 2. Спектр внешних структур клетки кресс-салата при параллельной поляризации (цеолит)

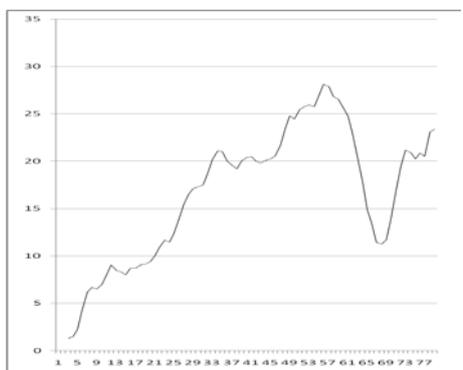


Рисунок 3. Спектр внешних структур клетки кресс-салата при перпендикулярной поляризации (цеолит)

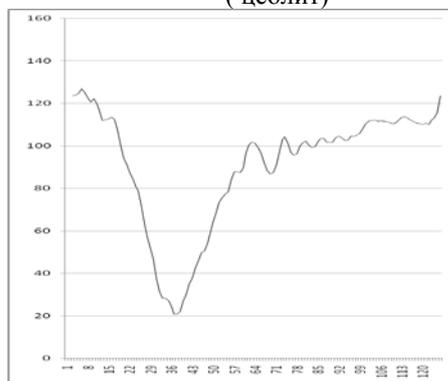


Рисунок 4. Спектр всей клетки кресс-салата без поляризации (цеолит)

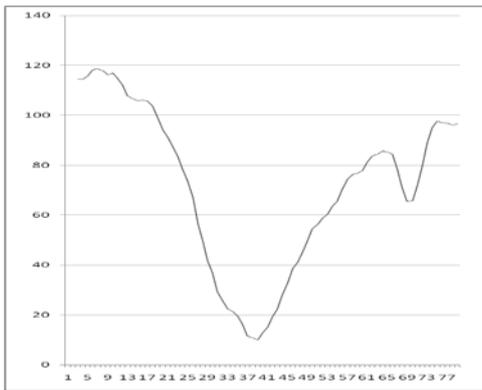


Рисунок 5. Спектр всей клетки кресс-салата при параллельной поляризации (цеолит)

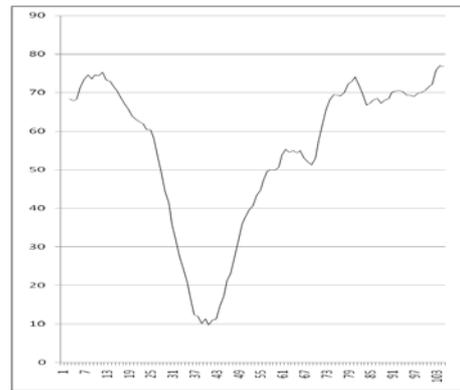


Рисунок 6. Спектр всей клетки кресс-салата при параллельной поляризации (цеолит)

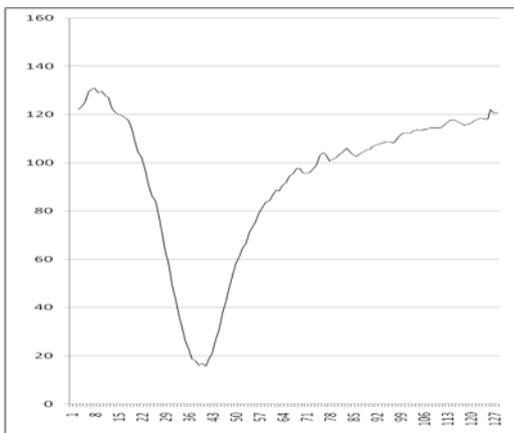


Рисунок 7. Спектр всей клетки кресс-салата без поляризации (шунгит)



Рисунок 8. Спектр всей клетки кресс-салата при параллельной поляризации (шунгит)

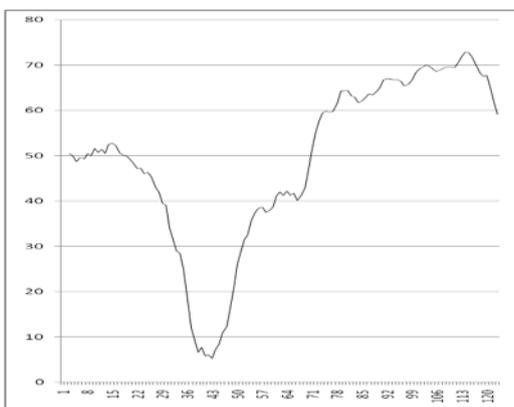


Рисунок 9. Спектр всей клетки кресс-салата при перпендикулярной поляризации (шунгит)

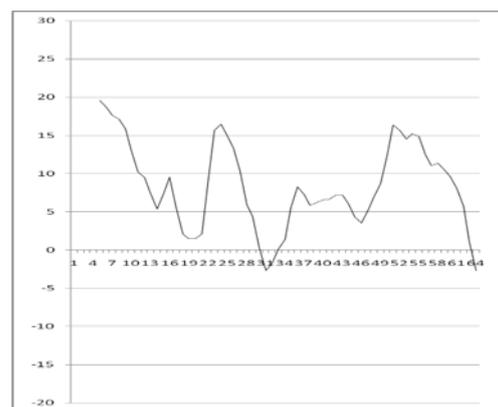


Рисунок 10. Спектр внешних структур клетки без поляризации (шунгит)

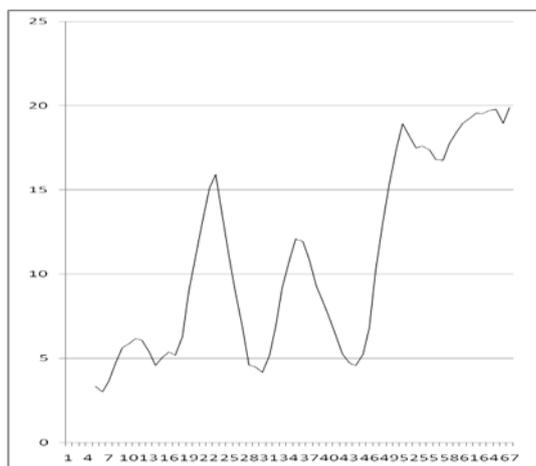


Рисунок 11. Спектр внешних структур клетки кресс-салата при параллельной поляризации (шунгит)

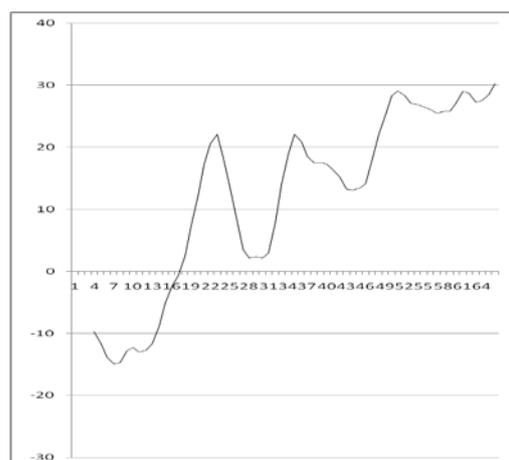


Рисунок 12. Спектр внешних структур клетки кресс-салата при перпендикулярной поляризации (шунгит)

По полученным спектрам для названных полос поглощения рассчитали оптические плотности изученных образцов, определили дихроичные отношения этих плотностей. Затем по методике, изложенной в работе [7] определили разность дихроичных отношений и получили следующие значения:

Таблица 1. Разность дихроичных отношений исследуемых образцов почвы.

Характеристика почвенного образца	Разность дихроичных отношений
образец почвы №1 с добавкой шунгита 5% масс., время контакта 14 дней	0,04
образец почвы №1 с добавкой цеолита 5 % масс, время контакта 14 дней	0,45
образец почвы №2 с добавкой шунгита 5% масс., время контакта 14 дней	0,03
образец почвы №2 с добавкой цеолита 5 % масс, время контакта 14 дней	0,25

В соответствии с положениями, изложенными в работе Королевой С.Ю. [7], живой организм, в том числе, растение, которое наилучшим образом адаптируется к окружающей среде, то есть имеет благоприятное состояние, характеризуется существенными различиями степени пространственной организации (упорядоченности) химических связей молекул биополимеров во внешних структурах и внутренних слоях клеток, а именно, большей разностью дихроичных отношений. Следовательно, данные, представленные выше, свидетельствуют о том, что добавка цеолита к почве обеспечивает не только ее очистку от различных веществ (тяжелые металлы, нефтепродукты), но и создает лучшие в сравнении с шунгитом условия для развития растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью биотестирования почвенных образцов установлено, что внесение в загрязненные почвы природных сорбентов шунгита и цеолита способствует росту растений благодаря поглощению из грунта токсикантов: подвижных форм ионов тяжелых металлов, нефтепродуктов. Кроме того, показано, что исследование клеток тестовых растений методом НПВО в ИК-диапазоне позволяет оценить влияние состава почвы на развитие растений. Определено, что присутствие в почве цеолита повышает адаптивные свойства растений к окружающей среде в сравнении с применением шунгита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платонова О.А., Кузьмина Н.П., Ищенко И.Г., Байков В.Н., Эм И.Ю. Детоксикация городских почв с использованием шунгита карельских месторождений// Проекты развития инфраструктуры города. Вып.7 Технологии развития городского водохозяйственного комплекса. - Сб. научных трудов. - М.: Прима-Пресс Экспо, 2007 с.181-188
2. Кузьмина Н.П., Платонова О.А., Ищенко И.Г., Эм И.Ю., Юрченко Н.И., Баков В.Н. К вопросу о возможности использования сорбционных свойств шунгита для детоксикации сточных осадков / Режим доступа: [[http:// www.vrenergy.ru](http://www.vrenergy.ru) 16/11/2010].
3. Ларионов Г.А. Система мероприятий по снижению содержания тяжелых металлов в цепи: почва - растение - животное - продукция: Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора биологических наук: 16.00.06. - М., 2005
4. Убугунов В. Л. Тяжелые металлы в садово-огородных почвах и растениях: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук: 03.00.27. - Улан-Удэ, 2003
5. Багдасарян А. С. Биотестирование почв техногенных зон городских территорий с использованием растительных организмов: Диссертация на соискание степени кандидата биологических наук: 03.00.16. - Ставрополь, 2005
6. Чуднова Т.А., Подгорнова Т.С. Оптические методы исследования влияния сорбента на развитие растительных объектов//Труды XI Международной научно-технической конференции "Оптические методы исследования потоков". М.: 27-30 июня 2011 г.
7. Королева С.Ю. Разработка адекватной модели оценки состояния экосистемы на примере популяции микроорганизмов. Автореферат диссертации на соискание степени кандидата биологических наук: 03.02.08. - М.: 2010, 25 с.

Chudnova T.A.

*Ugresha Branch of Dubna International University of Nature, Society and Man, Russia,
140090, Dzerzhinsky Moscow region, Academica Zhukova street, 24,
E-mail: center@uni-u.ru*

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE QUALITY OF SOILS IN THE DEVELOPMENT OF PLANTS WITH THE HELP OF THE METHOD OF IR-SPECTROSCOPY

The paper presents the data of spectral analysis of samples of test plants grown on contaminated soils with admixtures of natural sorbents. It is shown that the introduction of zeolites and schungites allows to clean the soil from ions of heavy metals and oil products. Using method of multiple broken total interval reflection in the range of 1800-1200 cm^{-1} without the polarization of the light flow and in parallel and perpendicular polarized light spectras of the external structures and cells of vegetable objects are obtained, dichroisms of absorption bands are defined.

It is established that the introduction of sorbents in soil increases the productivity of the soil, exerting a positive influence on the development of plants. With the use of IR-spectroscopy it is determined that presence of zeolite in the soil increases the adaptive properties of plants to the environment.

VEGETABLE OBJECTS, SORBENTS, OPTICAL METHODS