

Проблемы интерпретации результатов экспериментального моделирования загрязнения системы почва–растения тяжёлыми металлами

© 2012. Е. А. Карпова, д.б.н., в.н.с., А. А. Ермаков, к.б.н., с.н.с., Ю. С. Парубец, аспирант, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, e-mail: karpova_soil@mail.ru

В статье приведены результаты трёхгодичного эксперимента с загрязнением дерново-подзолистой почвы тяжёлыми металлами (на примере меди). Показано влияние фактора времени на изменение содержания подвижных и кислоторастворимых форм меди в почве и накопление её растениями ячменя.

In this article the results of three years experiment with soil polluted with heavy metals are presented. The influence of time factor on the change of content of mobile and acid-soluble forms of Cu in soil and Cu accumulation in barley is shown.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, загрязнение, вегетационный опыт

Keywords: heavy metals, pollution, green house experiment

Загрязнение почв сельскохозяйственного назначения тяжёлыми металлами (ТМ) представляет собой серьёзную проблему для многих стран в мире. Результатом этого процесса является снижение продуктивности сельскохозяйственных культур и качества продовольственного сырья растительного происхождения.

В связи с этим большое распространение приобрели попытки экспериментального моделирования загрязнения в системе почва – растение. За редким исключением, в работах не уделяется должного внимания времени, прошедшему с момента загрязнения (длительность эксперимента обычно ограничивается одним вегетационным сезоном). Причём в таких опытах уровень загрязняющего вещества (как правило, ориентированный на ПДК или ОДК по валовому содержанию элемента), создают внесением его растворимых соединений. И на основе полученных данных оценивается или прогнозируется поведение металлов в реальных системах почва – растение с аналогичным уровнем загрязнения.

Но реальное загрязнение (за исключением залповых аварийных выбросов, а также мест складирования некоторых видов промышленных отходов) формируется длительное время. Даже если загрязняющее вещество поступает (порционно) в растворимой форме, то за время формирования загрязнения успевает установиться динамическое равновесие между группами прочносвязанных и относительно подвижных соединений металлов. В систе-

мах же с разовым загрязнением по данным [1, 2] равновесие может формироваться в течение различного времени: от года до 3 и более лет в зависимости от уровня самого загрязнения, свойств металла и почвы.

Целью работы являлось изучение изменения форм металлов (на примере Cu) в почве и накопления в растениях в течение трёх лет (вегетационных сезонов) после загрязнения.

Материалы и методы исследования

Вегетационный опыт проводился в период с 2006-го по 2008 г. на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве. Основные агрохимические показатели почвы, свидетельствующие о среднем уровне её окультуренности, следующие: $pH_{\text{водн.}}$ – 6,1; гидролитическая кислотность, H_r – 1,7 ммоль/100 г почвы; сумма поглощённых оснований, S – 11,8 ммоль/100 г почвы; подвижные соединения фосфора и калия – 15,9 и 9,0 мг/100 г почвы соответственно.

Медь вносили в почву в виде раствора $CuSO_4$ в дозе Cu 330 мг/кг почвы (5 ОДК). Почва была загрязнена только в 2006 г. В 2006 и 2007 гг. сосуды с почвой и растениями находились вне павильона в естественных природных условиях. В 2008 г. – в стандартных условиях вегетационного павильона, предусматривающих поддержание влажности почвы в сосудах на уровне 60% от ППВ. Температура в павильоне, как правило, на несколько градусов выше, чем на открытом воздухе.

В течение трёх вегетационных сезонов на загрязнённой Cu почве выращивали ячмень (*Hordeum vulgare* L.) сорта Сонет.

По окончании вегетации Cu из почвы извлекали ацетатно-аммонийным буферным раствором (ААБ) с рН 4,8 (наиболее мобильные соединения) и 1 моль/л раствором HCl (кислоторастворимые формы) при соотношении почва : раствор равном 1:10. Определяли металл в вытяжках атомно-абсорбционным методом. Валовое содержание Cu в почве определяли методом рентген-флюоресцентного анализа (РФА).

Содержание Cu в растениях определяли атомно-абсорбционным методом после сухого озоления (450 °С) проб и последующего перевода их в раствор.

Данные статистически обработаны. Приведены средние содержания и доверительные интервалы.

Результаты и обсуждение

На протяжении трёх лет в почве как контрольного, так и варианта с загрязнением не происходило существенных изменений по содержанию питательных элементов. Поэтому влияние данного фактора (обеспеченность элементами питания и её возможное изменение за время эксперимента) на поступление в растения основных биофильных элементов и меди в течение трёх вегетационных сезонов можно не учитывать. Также можно пренебречь и отчуждением металла с биомассой растений, поскольку вынос в варианте с загрязнением не превышал 0,01% от внесённого количества.

Валовое содержание Cu в исходной почве составляло 26 ± 5 мг/кг, при загрязнении оно возросло до 390 ± 28 мг/кг и достоверно не различалось в течение эксперимента. Допуская, что в варианте с загрязнением в момент внесения всё поступившее в почву количество металла было легкоподвижным, можно наблюдать следующую динамику в отношении различных соединений Cu в варианте с загрязнением (рис. 1, 2).

Общий тренд содержания наиболее мобильных, а также кислоторастворимых соединений Cu в почве направлен на их снижение, т. е. со временем происходит переход металла в более прочно связанные почвенные соединения.

Наибольшие изменения содержания исследуемых форм Cu наблюдались в первый год опыта. Спустя 60 дней (первый вегетационный сезон) после закладки опыта в форме наиболее мобильных соединений было обнаружено около половины (51%) от внесённого в почву количества Cu. В составе кислоторастворимых соединений – 63%. Однако в конце следующего вегетационного сезона количество как наиболее мобильных, так и кислоторастворимых соединений металла в почве возросло и составило соответственно 53 и 71% от исходно внесённого уровня. Такое увеличение подвижности элемента может быть обусловлено значительным переувлажнением почвы в сосудах в 2007 г., связанным с погодными условиями.

Влияние переувлажнения почвы на подвижность Cu (и других металлов) может быть связано с трансформацией в этих условиях гидроксидов железа и марганца, которые в дер-

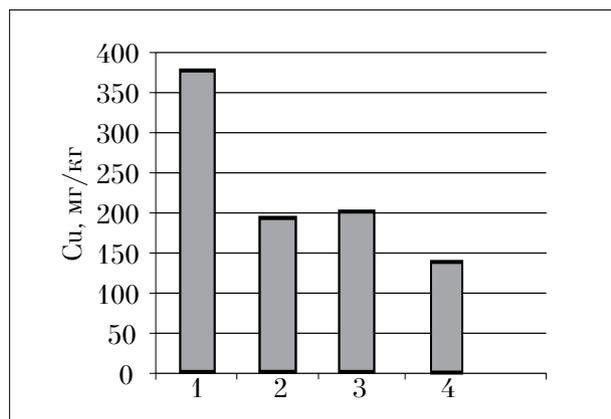


Рис. 1. Динамика содержания легкоподвижных соединений меди в почве на протяжении трёх лет после загрязнения: 1 – 2006 г. (внесение раствора меди перед началом вегетационного сезона); 2 – 2006 г. (конец вегетационного сезона); 3 – 2007 г.; 4 – 2008 г.

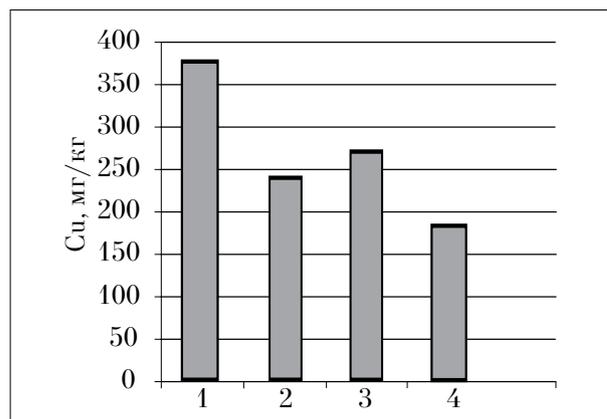


Рис. 2. Динамика содержания кислоторастворимых (потенциально доступных) соединений меди в почве на протяжении трёх лет после загрязнения: 1 – 2006 г. (внесение раствора меди); 2 – 2006 г. (конец вегетационного сезона); 3 – 2007 г.; 4 – 2008 г.

ново-подзолистых почвах являются основным почвенным компонентом, фиксирующим микроэлементы. В более ранней нашей работе [3] было показано влияние условий увлажнения на подвижность Cu в дерново-подзолистой почве в течение одного сезона: в почве, испытывавшей переувлажнение, количество наиболее мобильных и кислоторастворимых соединений металла было больше, чем в аналогичной почве при стандартном увлажнении 60–70% от ППВ.

После третьего вегетационного сезона (2008 г.) в почве загрязнённого варианта, находившейся в стандартных условиях вегетационного павильона, произошло значительное снижение количества как наиболее мобильных, так и кислоторастворимых соединений меди. Доля соединений элемента, извлекаемых ААБ, снизилась до 34% (от внесённого количества), составив $137,9 \pm 11,9$ мг/кг. Содержание кислоторастворимых форм Cu достигло $184,0 \pm 20,7$ мг/кг, что не превышало 50% от внесённого.

Таким образом, за трёхлетний период, прошедший с момента внесения в почву раствора CuSO_4 на уровне 5 ОДК, для наиболее мобильных и кислоторастворимых соединений меди наблюдается общая тенденция их снижения, не исключая, однако, возможности некоторого увеличения количества этих соединений в отдельные годы при избыточном увлажнении почвы. Эта тенденция снижения доли подвижных соединений элемента в почве может ещё продолжаться с течением времени до того момента, пока не установится динамическое равновесие между всеми группами почвенных соединений металла. По данным [4], в зависимости от времени, прошедшего с момента поступления поллютанта в почву, реакции с его участием могут быть различными, причём процесс достижения динамического равновесия для некоторых реакций может продолжаться в течение нескольких лет.

Для оценки содержания Cu в почве помимо ОДК по валовому содержанию существует ещё и ПДК по подвижным формам, извлекаемым ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8. ПДК Cu в почве по подвижным формам составляет 3 мг/кг. В почве варианта с загрязнением в момент внесения раствора CuSO_4 эта ПДК была превышена в 110 раз. К концу первого вегетационного сезона превышение составляло 63 раза, второго – 66 раз. К концу эксперимента (третьего вегетационного сезона) ПДК была превышена почти в 45 раз. Следовательно, при моделировании загряз-

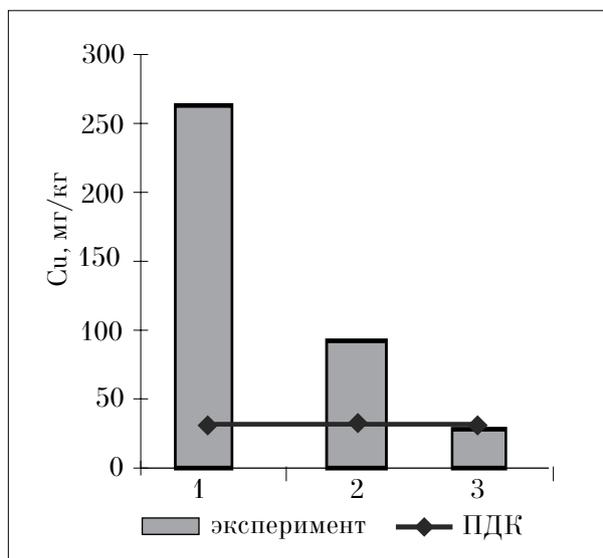


Рис. 3. Содержание меди в растениях ячменя (мг/кг) трёх вегетационных сезонов в варианте с загрязнением почвы на уровне 5 ОДК: 1 – 2006 г., 2 – 2007 г., 3 – 2008 г.

нения почвы растворимыми солями металлов необходимо ориентироваться на ПДК по подвижным формам.

Однако при изучении системы почва – растение, которая исследуется в вегетационных опытах, такой оценки уровня загрязнения почвы по подвижным соединениям металла может быть недостаточно.

Концентрация Cu в растениях варианта с загрязнением в разные годы исследования показана на рисунке 3.

В варианте контроля содержание Cu в биомассе ячменя варьировало в диапазоне от 1,2 до 5,5 мг/кг, по годам: $1,8 \pm 0,6$ мг/кг (2006 г.); $4,1 \pm 1,4$ мг/кг (2007 г.); $2,1 \pm 0,7$ мг/кг (2008 г.). Тенденция его изменения в зависимости от времени проведения эксперимента отсутствовала.

Концентрация Cu в растениях ячменя загрязнённого варианта уменьшалась в каждом последующем вегетационном сезоне, причём снижение содержания элемента в растениях в эксперименте было более эффективно, чем изменение количества подвижных форм Cu в почве, о чём свидетельствуют коэффициенты накопления (табл.). В варианте с загрязнением с увеличением периода времени, прошедшего с момента внесения в почву растворимой соли металла, коэффициенты накопления (K_n) его ячменём снижаются от 1,30 до 0,20 для K_{n1} (по отношению к подвижным формам) и от 1,09 до 0,16 для K_{n2} (по отношению к кислоторастворимым формам). Выявленная закономерность может быть показателем того, что при высоких уровнях загрязнения дерново-подзолистой

Коэффициент накопления (K_n) Cu в растениях ячменя варианта с загрязнением (1 – по отношению к подвижным соединениям Cu в почве, 2 – по отношению к кислоторастворимым формам)

Вегетационный сезон (год)	K_{n1}	K_{n2}
Первый (2006 г.)	1,30	1,09
Второй (2007 г.)	0,46	0,35
Третий (2008 г.)	0,20	0,16

почвы ацетатно-аммонийная вытяжка (по которой можно оценивать уровень загрязнения почвы) не будет адекватно характеризовать уровень доступной для растений Cu . Растения в первую очередь будут поглощать наименее прочно связанный металл, находящийся в обменном состоянии, а ацетат-ион за счёт комплексообразования может извлекать и часть специфически сорбированной Cu . В данном случае при оценке доступности для растений металла в почве, вероятно, следует применять более слабый экстрагент, например 0,01 моль/л раствор $CaCl_2$ или $MgCl_2$.

В варианте контроля K_{n1} изменялись в диапазоне от 1,2 до 5,5. K_{n2} – от 0,4 до 0,9, причём отсутствовала тенденция их изменения в зависимости от времени проведения эксперимента.

Выраженный тренд содержания подвижных соединений Cu в почве, а также концентрации Cu в растениях и K_n в зависимости от времени (3 года) при проведении вегетационных опытов с моделированием загрязнения почв растворимыми солями металлов из расчёта ОДК по валовому содержанию свидетельствует о том, что результаты, полученные за один или даже два сезона (года), прошедшие с момента загрязнения, не могут адекватно оценивать ни реальное состояние металлов в загрязнённых почвах (существующими методами), ни накопление их растениями.

Заключение

В результате данного исследования установлено снижение содержания в почве подвижных и кислоторастворимых соединений Cu , а также накопления металла растениями ячменя в течение трёх лет (вегетационных сезонов), прошедших с момента загрязнения почвы. Очевидно, что для дерново-подзолистой тяжелосуглинистой средне-

культурной почвы при моделировании загрязнения на уровне 5 ОДК по валовому содержанию внесением растворимых солей металла эксперимента продолжительностью менее трёх лет, недостаточно для установления динамического равновесия между группами почвенных соединений Cu . Т. е. использование результатов опыта, полученных за 1–2 года, прошедших с момента загрязнения, для прогноза поведения металла в случае реальной ситуации (для загрязнённой почвы на уровне 5 ОДК по валовому содержанию) может привести к ошибочным выводам.

При моделировании загрязнения почвы растворимыми солями металлов необходимо ориентироваться на ПДК по подвижным формам. Однако следует учитывать, что при высоких уровнях загрязнения дерново-подзолистой почвы ацетатно-аммонийная вытяжка (по которой можно оценивать уровень загрязнения почвы) не всегда будет адекватно характеризовать уровень доступных для растений металлов.

Литература

1. Минкина Т.М. Содержание ТМ в почвах нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов: Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Ростов-на-Дону. 2008. 48 с.
2. Цаплина М.А. Трансформация и миграция соединений свинца, кадмия и цинка в дерново-подзолистой почве: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Москва. 1991. 24 с.
3. Карпова Е.А., Голятина С.В.; Ермаков А.А. Подвижность Zn и Cu в загрязнённых дерново-подзолистых почвах агроценозов в зависимости от природных и антропогенных факторов // Современные проблемы загрязнения почв: Матер. II Междунар. науч. конф. М: МГУ, 2007. Т. 1.С. 369–371.
4. Huang P.M. Environmental soil chemistry and its impact on agriculture and the ecosystem. Italy. Universita degli studi di Napoli Federico II. 2000. 77 p.