

Оценка фитотоксичности почвы, экспериментально загрязнённой тяжёлыми металлами

© 2014. 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 сульфатами цинка и меди на уровне 5 ПДК (в расчёте на элемент). Целью работы была оценка изменения во времени фитотоксичности загрязнённой почвы. Почву загрязняли в первый год исследования перед проведением вегетационного опыта с растениями ячменя *Hordeum vulgare* L. Каждый раз после уборки урожая сосуды с почвой сохранялись в естественных условиях и использовались в следующем вегетационном сезоне. Продемонстрировано снижение фитотоксичности загрязнённой почвы по отношению к растениям ячменя *Hordeum vulgare* L. в течение времени эксперимента. Фитотоксичность почвы определяли по величине биомассы ячменя (индексу толерантности) и концентрации металлов в растениях. Скорость изменения (снижения) характеристик фитотоксичности загрязнённой дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы в 3-летнем эксперименте была различной: биомасса > концентрация тяжёлых металлов в растениях > содержание подвижных форм тяжёлых металлов в почве.

In this article the results of a three-years experiment with soddy-podzolic soil polluted with sulfates of zinc and copper at the level of 5 Critical Levels (calculated per an element) are presented. The work aims at assessment of change in time of phytotoxicity of the polluted soil. The soil was polluted in the first year of research before making a vegetative experiment with barley (*Hordeum vulgare* L.). Each time after harvesting plants, the pots with the soil remained under natural conditions and were used during the next vegetative season. Decrease of phytotoxicity of the polluted soil in relation with barley plants during experiment time is shown. Phytotoxicity of the soil was estimated by the amount of the biomass of barley (a tolerance index) and concentration of metals in it. Speed of change (decrease) of phytotoxicity characteristics of the polluted soddy-podzolic clay-loam soil in a 3-year-old experiment was various: biomass > concentration of heavy metals in plants > the content of mobile forms of heavy metals in the soil.

Ключевые слова: тяжёлые металлы, цинк, медь,
загрязнение, вегетационный опыт, биомасса, ячмень

Keywords: heavy metals, zinc, copper, pollution, green house experiment, biomass, barley

Введение

Загрязнение природной среды, в том числе тяжёлыми металлами (ТМ), – один из наиболее мощных факторов разрушения биосферы. Для оценки и прогноза сценария воздействия загрязнённой почвы на другие компоненты экосистемы и, в частности, на растения распространены приёмы экспериментального моделирования (вегетационные, полевые, лабораторные опыты). Наиболее часто исследование воздействия определённого уровня загрязнения почвы ТМ на растения проводят в вегетационных опытах. Как правило, это данные, полученные за один вегетационный сезон, прошедший с момента загрязнения почвы. Причём в таких опытах обычно уровень загрязняющего вещества создают внесением его растворимых соединений в почву. И на основе полученных данных нормируется содержание (часто – валовое) ТМ в почве, а также оцени-

вается или прогнозируется фитотоксичность ТМ в реальных системах почва-растение с аналогичным уровнем загрязнения.

Однако при внесении в почву растворов солей ТМ в течение длительного времени происходит трансформация их почвенных соединений, меняется и фитотоксичность загрязнённой почвы. Установлено [1–3], что в почве с момента её загрязнения тренд подвижных и кислоторастворимых форм ТМ направлен на их снижение, связанное с переходом в более прочно связанные соединения. Причём в зависимости от уровня загрязнения, свойств металла, состава и свойств почвы длительность этих направленных трансформационных процессов соединений ТМ (до установления динамического равновесия между всеми группами почвенных соединений ТМ) может составлять от 2–3 лет до значительно большего периода времени [3]. Поэтому результаты, полученные в течение первого года с момента загрязнения

почвы растворами солей ТМ, могут применяться только для оценки и прогноза фитотоксичности почвы при её залповом загрязнении растворимыми соединениями ТМ.

Целью настоящего исследования была оценка изменения во времени фитотоксичности дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы, загрязнённой на уровне 5 ПДК (по металлу) сульфатами цинка и меди.

Материалы и методы исследования

Вегетационный опыт в четырёхкратной повторности проводился в период с 2006-го по 2008 г. на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве. Основные агрохимические показатели исходной почвы, определённые по стандартным методикам [4], следующие: рН водн. – 6,1; гидролитическая кислотность, Нг – 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. Приведённые данные свидетельствуют о среднем уровне окультуренности дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы.

ТМ (Cu и Zn) вносили в виде растворов CuSO₄ и ZnSO₄ (5 ПДК в расчёте на валовое содержание по элементу: Cu – 330 мг/кг, Zn – 550 мг/кг почвы). Спустя 3 дня производили посев ячменя *Hordeum vulgare* L. сорта «Сонет».

Почва была загрязнена только в 2006 г. Зелёную массу растений в опытах убирали через 45 дней, одновременно отбирали пробы почв. Сосуды с остатками почвы оставляли до следующей весны на территории вегетационного домика. Перед новым вегетационным сезоном опыты перезакладывались с сохранением всех вариантов. Почву из сосудов повторений каждого варианта усредняли и снова делили на повторения и через 2 дня проводили посев растений.

Поскольку ежегодно почва из сосудов отбиралась для анализа, в каждом последующем сезоне приходилось уменьшать массу сосудов.

В 2006 г. сосуды с почвой были массой 5 кг, в 2007 – 3 кг и в 2008 – 1,4 кг. В связи с уменьшением массы почвы снижалось и число растений в сосуде (10, 8 и 4 соответственно).

Cu и Zn из почвы извлекали 1 моль/л ацетатно-аммонийным буферным раствором (ААБ) с рН 4,8 (подвижные соединения) и 1 моль/л раствором HCl (кислоторастворимые формы) при соотношении почва: раствор 1:10.

Растения озоляли при 450°C. Золу растворяли в 10% HCl при нагревании. Определяли металлы атомно-абсорбционным методом.

Результаты и их обсуждение

Фитотоксичность загрязнённой ТМ почвы может проявляться в нарушении физиолого-биохимических процессов в растении и приводить к снижению количества и качества биомассы, а при высоких уровнях загрязнения – к гибели растительных организмов. Наиболее часто фитотоксичность оценивается по величине биомассы растений.

Для устранения влияния фактора погодных условий, а также неодинаковой массы почвы в сосудах разных вегетационных сезонов на оценку фитотоксичности почв был использован индекс толерантности (ИТ), который определяется как отношение величины биомассы в исследуемом варианте к варианту контроля. Этот коэффициент был предложен в работе [5] и часто применяется для сравнительной оценки эффективности мелиорантов на загрязнённых почвах [6].

В таблице 1 приведены индексы толерантности, определённые по биомассе ячменя *Hordeum vulgare* L. в исследуемом опыте. В первый (2006) год проведения вегетационного эксперимента фитотоксичность почвы варианта Zn 5ПДК имела критический уровень: растения ячменя погибли сразу после слабых всходов. ИТ в этом случае равен 0.

В каждом последующем сезоне в течение трёхлетнего эксперимента фитотоксичность загрязнённой почвы вариантов Cu 5 ПДК и Zn 5 ПДК существенно снижалась. В конце

Таблица 1

Биомасса растений ячменя *Hordeum vulgare* L. и индекс толерантности растений в трёхлетнем эксперименте

Вариант	1-й вегетационный сезон		2-й вегетационный сезон		3-й вегетационный сезон	
	масса, г/сосуд	ИТ	масса, г/сосуд	ИТ	масса, г/сосуд	ИТ
Контроль	13,8±2,4	1	3,32±0,54	1	2,83±0,42	1
Cu 5 ПДК	0,11±0,03	0,008	0,10±0,03	0,03	0,42±0,10	0,15
Zn 5 ПДК	0	0	0,20±0,05	0,06	1,07±0,33	0,38

3-го сезона исследования ИТ увеличился в 5–6 раз по сравнению с концом 2-го сезона. За 3 года, прошедших с момента загрязнения почвы, ИТ варианта Cu 5 ПДК возрос в 21 раз. Хотя величина биомассы ячменя в вариантах с загрязнённой почвой оставалась ещё значительно ниже, чем на контроле: в варианте Zn 5 ПДК – в 2,6 раза и в варианте Cu 5 ПДК – в 6,7 раза.

Следует заметить, что в почве при загрязнении солями ТМ происходит увеличение показателей кислотности. Основным процессом, который сопровождается выделением протонов, в данном случае считается гидролиз солей ТМ, определённый вклад вносят и обменные реакции, а также реакции комплексообразования с участием ТМ [1, 7–9].

Изменение величины рН почвы также влияет на фитотоксичность. При возрастании актуальной почвенной кислотности в составе почвенного раствора увеличивается доля свободных ионов металлов (наиболее токсичной формы). В работе [9] было показано, что при варьировании в лабораторном эксперименте с загрязнённой почвой значений рН от 4 до 7 фитотоксичность Cu для проростков ячменя *Hordeum vulgare* L. была максимальна при рН 4.

Значения рН водн. в вариантах загрязнения почвы исследуемого опыта снизились с $6,1 \pm 0,1$ (контроль) до $4,1 \pm 0,3$ (вариант Cu 5 ПДК) – $4,5 \pm 0,4$ (вариант Zn 5 ПДК). Подкисление почвы, вызванное внесением сульфатов Zn и Cu, сохранялось в течение всего времени проведения эксперимента и достоверно не различалось по годам. В то же время фитотоксичность почвы, оцениваемая по ИТ, как было отмечено выше, значительно снижалась. Очевидно, в данном случае на уменьшение фитотоксичности загрязнённой почвы в течение эксперимента почвенная кислотность не влияла.

Существенно снижалась во времени и концентрация ТМ в биомассе ячменя *Hordeum vulgare* L. загрязнённых вариантов (рис. 1). Однако темпы её уменьшения были ниже, чем изменение фитотоксичности загрязнённой почвы, оцениваемой по величине ИТ. За 2 последних года наблюдений содержание Cu в растениях снизилось в 3,3 раза, Zn – только в 1,2 раза. За 3 года эксперимента концентрация Cu в выращиваемой культуре стала ниже в 9,3 раза по сравнению с первым вегетационным сезоном, проведённым сразу после загрязнения почвы. Причём даже без применения агрохимических средств или мелиорантов на загрязнённой Cu на уровне 5 ПДК дерново-подзолистой тяжелосуглинистой среднеокультуренной почве спустя три года с момента загрязнения концентрация металла в выращиваемой зелёной массе ячменя уже не превышала временный максимально-допустимый уровень (ВМДУ) – 30 мг/кг. В варианте Zn 5 ПДК в аналогичных условиях содержание металла значительно (в 8,6 раза) превышало ВМДУ (50 мг/кг), т.е. за три года ещё не достигло безопасного уровня. Хотя следует заметить, что сами величины загрязнения почвы металлами, выраженные в мг/кг, значительно различаются: загрязнение на уровне 5 ПДК по Zn составляет 550 мг/кг, а Cu – 330 мг/кг.

В течение трёх лет, прошедших с момента загрязнения почвы, происходила трансформация соединений ТМ, общий тренд которой направлен на снижение количества подвижных и кислоторастворимых форм, т.е. на более прочное закрепление поступивших в растворимом виде сульфатов Zn и Cu [2, 3]. Отчуждением ТМ с биомассой культуры можно пренебречь, т. к. оно ежегодно было значительно ниже 0,005% от внесённого количества.

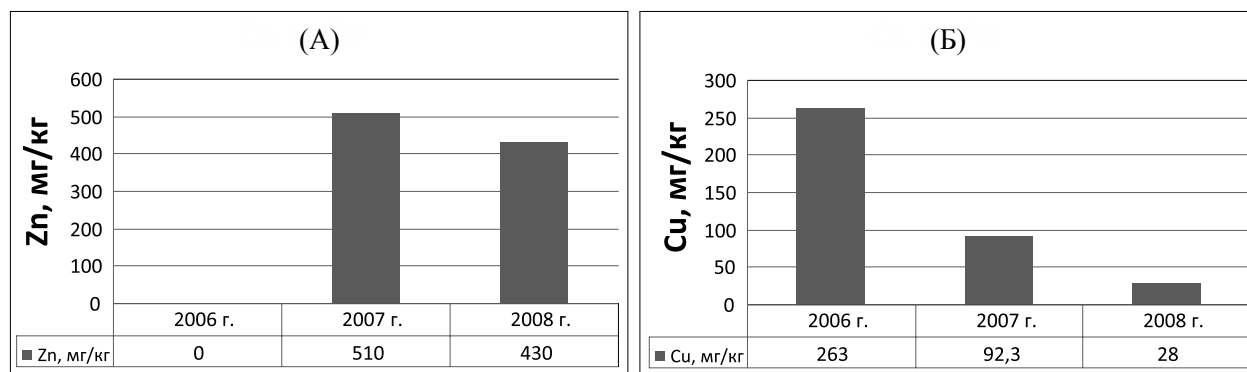


Рис. 1. Концентрация Zn и Cu в биомассе ячменя вариантов с загрязнением дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы: (А) – Zn 5ПДК, (Б) – Cu 5ПДК в трёхлетнем эксперименте.

Снижение накопления ТМ растениями ячменя происходило во времени более быстрыми темпами, чем уменьшение количества подвижных и кислоторастворимых соединений ТМ в почве, о чём свидетельствуют коэффициенты накопления Zn и особенно Cu для культуры в опыте (табл. 2). Это явление может быть связано с двумя причинами. Первая – усиление защиты (мобилизации функциональных резервов) организмов (растений) при стрессовых воздействиях относительно невысокого в количественном выражении уровня негативного фактора. Поскольку во времени происходит снижение содержания в почве подвижных соединений ТМ, то и уровень стрессового воздействия ТМ на растения снижается. Если в первый вегетационный сезон стрессовое воздействие загрязнённой ТМ почвы было критическим, т. е. приводило к нарушению защитных механизмов растений ячменя: в варианте Zn 5 ПДК проростки погибли, а в варианте Cu 5 ПДК – это были чахлые растения с выраженным хлорозом и биомассой почти в 140 раз ниже, чем в варианте контроля, то с каждым последующим сезоном в вариантах с загрязнённой почвой увеличивалась вегетативная масса растений относительно контроля, а концентрация ТМ в ней снижалась.

Вторая причина опережающего снижения фитотоксичности почвы по сравнению с уменьшением в ней количества подвижных соединений ТМ может быть связана с тем, что в условиях высокого уровня загрязнения почвы ацетатно-аммонийная вытяжка не будет адекватно характеризовать количество доступных растениям ТМ. Растения в первую очередь будут поглощать наименее прочно связанные металлы, находящиеся в обменном состоянии, а ацетат-ион за счёт комплексообразования

Таблица 2

Коэффициент накопления (Кн) Cu биомассой ячменя *Hordeum vulgare* L. в вариантах загрязнения на дерново-подзолистой почве: 1 – рассчитанный по отношению к подвижным соединениям ТМ (вытяжка ААБ); 2 – по отношению к кислоторастворимым соединениям (вытяжка 1 моль/л HCl)

Вегетационный сезон	1		2	
	Cu	Zn	Cu	Zn
Первый (2006 г.)	1,30	–	1,09	–
Второй (2007 г.)	0,46	1,40	0,35	1,05
Третий (2008 г.)	0,20	1,22	0,16	0,81

Примечание: нет данных.

может извлекать и часть специфически сорбированных ТМ. В данном случае при оценке доступности для растений ТМ в почве, вероятно, следует применять более слабый экстрагент, например 0,01 моль/л раствор CaCl₂ или MgCl₂ [3].

Заключение

За три года проведения эксперимента с момента загрязнения дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы растворами солей Zn и Cu на уровне 5 ПДК значительно снизилась фитотоксичность почвы, оцениваемая как по величине биомассы (ИТ), так и концентрации металлов в растениях ячменя. Очевидно, что при постановке вегетационных опытов с целью оценки фитотоксичности почвы при её экспериментальном загрязнении растворами ТМ существенное значение для прогноза реальных ситуаций будут иметь данные опыта, характеризующие два состояния системы. Данные первого с момента загрязнения вегетационного сезона могут применяться только для оценки и прогноза фитотоксичности почвы при её залповом загрязнении растворимыми соединениями ТМ. Результаты, характеризующие почвенную систему соединений ТМ в динамическом равновесии (когда будут отсутствовать направленные изменения всех показателей фитотоксичности почвы во времени), могут быть использованы для оценки и прогноза фитотоксичности почвы в реальных, длительно существующих ситуациях с аналогичным уровнем загрязнения.

Скорость изменения (снижения) характеристик фитотоксичности загрязнённой дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы в 3-летнем эксперименте была различной: биомасса (ИТ) > концентрация ТМ в растениях > содержание подвижных форм ТМ в почве.

Литература

1. Минкина Т.М. Содержание ТМ в почвах нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов. Автореферат диссертации ... доктора биологических наук. Ростов-на-Дону, 2008. 48 с.
2. Карпова Е.А., Парубец Ю.С., Ермаков А.А., Голятина С.В. Изменение подвижности меди в дерново-подзолистой почве в течение 3-х лет с момента загрязнения: влияние погодных условий и агрохимических средств // Современные проблемы загрязнения почв: Материалы III Международной научной конференции. (Москва, 24-28 мая 2010 г.) М.: МГУ, 2010. С. 218–222.

3. Карпова Е.А., Ермаков А.А., Парубец Ю.С. Проблемы интерпретации результатов экспериментального моделирования загрязнения системы почва-растения // Теоретическая и прикладная экология. 2012. № 2. С. 75–78.

4. Практикум по агрохимии / Под ред. В.Г. Минеева. М.: МГУ, 2001. 689 с.

5. Beckett P.H., Davis R.D. Upper Critical levels of toxic elements in plants // New phytol. 1977. V. 79. P. 95–106.

6. Wrobel S. Interaction of organic sorbents and liming in remediation of light soil contaminated with copper and zinc // Biogeochemistry of trace elements: environmental protection, remediation and human health / Eds. Yongnan Zhu, N. Lepp, P. Naidu. Tsinghua: University Press, 2007. P. 931–933.

7. Мотузова Г.В., Макарычев И.П., Петров М.И. Влияние ионов железа, ртути, меди на кислотно-основные свойства водных вытяжек из почв // Вестник Моск. ун-та. Серия 17. Почвоведение. 2011. № 4. С. 26–31.

8. Мотузова Г.В., Макарычев И.П., Петров М.И. Влияние алюминия, цинка, меди и свинца на кислотно-основные свойства водных вытяжек из почв // Почвоведение. 2013. № 1. С. 48–54.

9. Ginocchio R., de la Fuente L.M., Sánchez P., Bustamante E., Silva Y., Urrestarazu P.H. Effect of pH on metal bioavailability and phytotoxicity in agricultural soils spiked with acidic copper-rich mine wastes // Biogeochemistry of trace elements: environmental protection, remediation and human health / Eds. Y.G. Zhu, N. Lepp and R. Naidu—Beijing. Tsinghua: University Press, 2007. P. 604–605.

Российская академия наук
Институт проблем экологии и эволюции РАН (ИПЭЭ)
Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН

**XVII Всероссийское совещание по почвенной зоологии,
посвящённое 75-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Д. А. Криволицкого
22–26 сентября 2014 г.**

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,
г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28

Основные направления работы совещания:

- Функциональные взаимосвязи в почвенном сообществе; ризосфера; зоомикробные отношения; экосистемные функции почвенных животных; структура и функционирование почвенных систем.
- Почвенные животные и проблемы почвенного плодородия; почвенные животные в агроэкосистемах; экономическое значение почвенных животных.
- Почвенные животные и трансформация природной среды: антропогенные нарушения, смены климата, естественные и антропогенные катастрофы; сукцессии почвенных сообществ; биоиндикация и мониторинг.
- Фауна, население, структура и динамика сообществ, зоогеография педобионтов; проблемы биоразнообразия.
- Экология, физиология, поведение почвенных животных.

Информация о совещании размещена на сайте Института биологии Коми НЦ УрО РАН по адресу: www.ib.komisc.ru/add/conf/soilzoology.