

ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ УДОБРЕНИЙ НА ФИТОТОКСИЧНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ

Н. В. Сырчина, Е. О. Маркина

Вятский государственный университет, nvms1956@mail.ru

Медь относится к числу токсичных элементов, содержание которых в почвах различного назначения регламентируется СанПиН 2.1.7.1287-03. Основными источниками загрязнения почв сельскохозяйственного назначения этим тяжелым металлом (ТМ) являются содержащие медь пестициды, минеральные и органические удобрения, а также производимые из различных отходов нетрадиционные удобрения. К отходам, характеризующимся повышенным содержанием меди, можно отнести осадки сточных вод, золу, шлаки, отходы и выбросы металлургического производства, свиной навоз, куриный помет и др. Несмотря на то, что медь является жизненно необходимым (эссенциальным) элементом, существенное накопление в почве этого металла может привести к угнетению нормальной жизнедеятельности растений, снижению их продуктивности и загрязнению урожая токсичными соединениями.

Проявление токсичных свойств меди зависит от содержания и подвижности (биодоступности) элемента в почвах, а также от толерантности культуры к соответствующему ТМ. Высокую толерантность к меди, по сравнению с другими зерновыми культурами, проявляет овес, гибель которого наблюдается при содержании подвижных форм Cu на уровне 500 мг/кг почвы. Менее устойчивы к высоким концентрациям меди ячмень и пшеница [1].

Характерной особенностью меди является относительно быстрый переход из растворов в связанное состояние. Механизмы связывания меди в почвах весьма разнообразны [2]. Этот элемент активно сорбируется на поверхности гидроксидов Fe, Al, Mn; благодаря ионному обмену связывается с глинистыми минералами; образует устойчивые комплексы с гуминовыми веществами; удерживается фосфатами, карбонатами, силикатами; поглощается микроорганизмами. Сорбция меди(II) малорастворимыми гумусовыми веществами (ГВ) может достигать 18 мг на 1 г ГВ [3]. Миграционная способность и степень токсичности меди во многом определяется прочностью соединений, в состав которых она включена. Наибольшую подвижность проявляет медь, входящая в состав глинистых минералов и гумусовых кислот [4]. На легких песчаных почвах, бедных органическими веществами и глинистыми породами, фитотоксичность меди проявляется наиболее выражено.

Основной формой существования ионов меди в почвенных растворах считаются хелатные комплексы, удерживающие до 80% растворенного металла [5]. Для реабилитации земель, загрязненных ТМ, обычно используются такие материалы, как известь, фосфаты, гипс, сорбенты, органические (в том числе гуминовые) вещества. Эти материалы способны связывать ТМ и снижать их биодоступность в почвенных системах [6]. Особый интерес в плане регуляции поступления меди в растения представляют фульвокислоты (ФК).

ФК образуют с ионами Cu^{2+} и другими ТМ устойчивые растворимые комплексы хелатного типа [7]. Таким образом, с одной стороны за счет образования фульватных комплексов подвижность меди в почвенных растворах должна увеличиваться, а с другой стороны, прочное связывание катионов Cu^{2+} должно ограничивать их биодоступность. Ограничение биодоступности меди в условиях высокого загрязнения почвы этим металлом должно снижать фитотоксичность субстрата и улучшать развитие растений.

Цель исследования – изучение влияния гуминовых удобрений на фитотоксичные свойства меди методом биотестирования.

В качестве источника гуминовых веществ использовался торфогель, получаемый методом механоактивации торфа (ООО «Техносорб»). Содержание ГВ (преимущественно в форме ФК) в препарате составляло 50 г на 1 дм³ (30,6 % от массы сухих веществ) при влажности 83,7%.

Фитотоксичность среды оценивалась по ингибированию прорастания семян и роста проростков тест-культур. В качестве тест-культур были выбраны семена ячменя обыкновенного *Hordeum vulgare* сорт Новичок и горчицы белой *Sinapis alba* сорт ВНИИМК-162. Оценка фитотоксичности проводилась по таким показателям, как способность прорастания (за 5 суток), энергия прорастания (за 3 суток), дружность прорастания (доля семян проросших за первые сутки прорастания), скорость прорастания (сумма средних чисел семян, прорастающих ежедневно), интенсивность начального роста проростков [8].

Эксперимент проводился в лабораторных условиях.

Грунт (агрозем) для выполнения исследований отбирался с глубины 5–10 см на поле вблизи г. Кирова (д. Югрино), высушивался до воздушно-сухого состояния и просеивался через металлическое сито с размером ячеек 4x4 мм. Данные о свойствах агрозема представлены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства агрозема, используемого для проведения эксперимента

№	Показатели	Значение	Метод определения
1	pH _{водн.} /pH _{ксл.}	5,5±1,0/4,9±1,0	ГОСТ 26483-85
2	Органическое вещество, %	3,8±0,2	ГОСТ 26213-91
3	Фосфор валовый (P ₂ O ₅), мг/кг	135±7	ГОСТ 26261-84
4	Фосфор подвижн. (P ₂ O ₅), мг/кг	83±8	ГОСТ Р 54650-2011
5	Калий обменный (K ₂ O), мг/кг	12,5±1,2	ГОСТ 26210-91
6	Нитраты, мг/кг	139±10	ГОСТ 26951-86
7	Медь (подвижные формы), мг/кг	1,2±0,4	ФР.1.31.2012.13573
	Медь (валовое содержание), мг/кг	43±3	
8	Механический состав	Средний суглинок	По Н. А. Качинскому мокрым методом

В подготовленный грунт вносились добавки торфогеля (водная суспензия) и сульфата меди(II) (раствор). Добавки перемешивались с грунтом с помощью лабораторного смесителя.

Образцы грунта помещались в пластиковые контейнеры и увлажнялись дистиллированной водой до 60%. На поверхность грунта помещалась фильтровальная бумага, на которой раскладывались семена тест-культур для проращивания. Во время эксперимента контейнеры с грунтом закрывались микроперфорированной полипропиленовой пленкой и выдерживались в термостатируемых условиях при температуре 20 °С. Поскольку медь быстро переходит в связанное состояние, семена тест-культур высаживались сразу после внесения соли меди в грунт.

Варианты состава грунта, используемого для проведения эксперимента:

- 1) контроль (грунт без добавок);
- 2) грунт + торфогель (1% от массы грунта);
- 3) грунт + $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (110 мг/кг, умеренное загрязнение);
- 4) грунт + $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1100 мг/кг, сильное загрязнение);
- 5) грунт + $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (110 мг/кг) + торфогель (1% от массы грунта);
- 6) грунт + $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1100 мг/кг) + торфогель (10% от массы грунта).

Добавка 10% торфогеля (от массы грунта) соответствует внесению в грунт 0,5% ФК, а добавка 1% торфогеля – 0,05% ФК.

Экспериментальные исследования выполнялись в трех повторностях. Полученные результаты подвергались статистической обработке в программе «Microsoft Excel» по общепринятым методикам.

Полученные в ходе эксперимента результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Показатели фитотоксичности грунта

Показатели	Тест-культура	Варианты, согласно составу грунта					
		1	2	3	4	5	6
Способность прорастания (5 суток), %	горчица	93,3±3,3	85,5±3,8	82,2±5,1	78,9±1,9	88,9±9,6	84,4±5,1
	ячмень	95,5±5,1	95,6±5,1	93,3±3,3	85,5±1,9	91,1±3,8	94,4±1,9
Энергия прорастания (3 суток), %	горчица	86,7±1,9	94,4±1,3	72,2±0,6	55,5±3,4	80,0±5,1	81,1±3,6
	ячмень	87,8±5,1	91,0±1,7	91,1±6,7	83,3±5,1	90,0±1,9	93,3±3,3
Дружность прорастания, %	горчица	25,6±6,9	21,1±8,4	8,9±3,8	1,1±1,9	24,4±5,1	11,1±5,1
	ячмень	67,8±12,6	63,3±13,3	61,1±7,7	48,9±12,6	61,1±5,1	65,5±5,1
Скорость прорастания	горчица	3,7±0,3	5,1±2,1	5,2±2,1	5,1±1,4	5,1±2,1	5,3±2,2
	ячмень	3,5±0,6	4,1±1,3	3,7±0,7	4,0±1,0	3,9±1,0	3,2±,2
Длина надземной части проростков, см	горчица	2,6±0,3	2,7±0,5	2,5±0,1	1,8±0,3	2,4±0,3	2,3±0,25
	ячмень	4,2±0,2	3,8±0,3	5,2±0,3	2,6±0,1	4,2±0,3	3,8±0,5
Длина корней, см	горчица	2,9±0,1	2,9±0,4	2,6±0,2	1,8±0,4	2,5±0,4	2,5±0,3
	ячмень	23,0±2,3	18,8±1,0	22,0±3,0	12,0±0,9	18,5±2,2	14,4±0,4

Согласно полученным данным, горчица белая является более чувствительной культурой к загрязнению субстрата медью, чем ячмень. Внесение в субстрат 110 мг/кг меди в виде сульфата меди(II) приводит к снижению энергии прорастания семян горчицы белой по сравнению с контролем на 17%, а внесение 1100 мг/кг снижает энергию прорастания на 56%. Различия в энер-

гии прорастания семян ячменя во всех вариантах эксперимента находятся на уровне стандартных отклонений.

Особенно большое влияние загрязнение медью оказывает на дружность прорастания семян горчицы. Снижение этого показателя, по сравнению с фоном, в условиях умеренного загрязнения достигает 65%, а в условиях сильного – 96%. Дружность прорастания семян ячменя в условиях сильного загрязнения медью, по сравнению с контролем, снижается в среднем на 28%. Внесение в грунт умеренных доз меди (110 мг/кг) оказывает положительное влияние на скорость роста надземной части ячменя и некоторое отрицательное влияние на рост корневой системы. Данный эффект может быть связан с непосредственным участием меди в процессах фотосинтеза. В условиях высоких концентраций меди наблюдается угнетение роста как надземной, так и подземной частей проростков.

Внесение в почву торфогеля приводит к заметному снижению отрицательного влияния добавок меди на прорастание семян. В присутствии торфогеля на фоне добавок солей меди большинство показателей фитотоксичности приближается к контрольным значениям.

В таблице 3 приведены данные, характеризующие влияние состава грунта на сроки появления coleoptилей ячменя и гипокотилей горчицы.

Таблица 3

Влияние состава грунта на сроки появления проростков тест-культур

Варианты, согласно составу грунта	Доля проростков имеющих coleoptиль или гипокотиль, %			
	2-й день проращивания		4-й день проращивания	
	горчица	ячмень	горчица	ячмень
1	14,4±1,5	8,9±0,6	81±1,5	88,9±3,2
2	10,0±1,0	8,9±1,5	78,9±1,5	86,7±1,0
3	4,4±0,6	28,9±0,6	76,7±1,0	90,0±2,0
4	11,1±1,5	0	80,0±2,0	92,2±0,6
5	10,0±1,0	7,8±1,5	83,3±2,0	90±1,0
6	5,5±2,8	8,8±1,1	80,0±2,0	92,2±0,6

Приведенные в таблице 3 данные свидетельствуют о том, что содержание в грунте меди оказывает существенное влияние на формирование надземной части проростков ячменя. На ранних этапах прорастания (2-е сутки) в условиях умеренного загрязнения медь стимулирует развитие coleoptилей, а в условиях сильного загрязнения – подавляет. На формирование надземной части проростков горчицы медь оказывает менее выраженное влияние. На более поздних этапах прорастания (4-е сутки) практически все проросшие семена имели не только корешки, но и надземную часть, однако длина корешков и ростков проростков в условиях высокого загрязнения медью была заметно ниже, чем в контроле.

Следует отметить, что на прорастание семян горчицы белой определенное влияние оказывает не только медь, но и торфогель. Внесение торфогеля в грунт приводит к снижению скорости появления гипокотилей на 30%. Добавка в грунт торфогеля (без добавок меди) приводит к некоторому замедлению

роста корней (на 18%) и колеоптилей ячменя (на 9%). Данный эффект может быть обусловлен ухудшением поступления в проростки ячменя микроэлементов, за счет связывания их в прочные фульватные комплексы. Центрами связывания меди в гуминовых веществах в зависимости от рН могут являться карбоксильные группы.

Выводы. Гуминовые удобрения, в частности препараты фульвокислот, оказывают существенное влияние на фитотоксичные свойства меди. Образование прочных фульватных комплексов снижает биодоступность этого элемента.

В области высоких (фитотоксичных) концентраций металла комплексобразование обуславливает биопротекторные свойства фульвокислот, однако в области низких концентраций за счет связывания биометаллов возможно ухудшение минерального питания растений и задержка их развития.

Полученные данные могут иметь большое практическое значение при разработке составов комплексных удобрений, обогащенных микроэлементами и гуминовыми веществами. Включение фульвокислот в состав удобрений способно привести к существенному снижению усвоения биоэлементов (в частности меди) растениями.

Литература

1. Борисков Д. Е. Причины и закономерности техногенного загрязнения тяжелыми металлами системы почва-растение в условиях лесостепной зоны Зауралья: Дис. ... канд. с.-х. наук. Курган. 2000. 168 с.
2. Коновалова О. Н., Попова Л. Ф., Шпынова А. А. Механизм закрепления меди техногенно измененными почвами Архангельска // Arctic Environment Research. 2016. № 1. С. 80–88.
3. Путилина В. С. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Новосибирск. 2009. 155 с.
4. Попова Л. Ф. Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах Архангельска // Фундаментальные исследования. 2014. № 9 (часть 3). С. 562–566.
5. Раскатов А. В. Агроэкологические аспекты транслокации тяжелых металлов в почве и растениях (на примере дерново-подзолистых почв Ивановской области): Дис. ... канд. с.-х. наук. М., 2000. 175 с.
6. Ефремова С. Ю. Приемы детоксикации химически загрязненных почв // Известия ПГПУ. 2012. № 29. С. 379–382.
7. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кошеева И. Я. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 97–117.
8. Чеснокова С. М., Чугай Н. В. Биологические методы оценки качества объектов окружающей среды. Ч. 2. Методы биотестирования. Владимир, 2008. 92 с.