

УДК 504.73.054:669.018. 674

*Содержание и распределение тяжёлых металлов в серой лесной почве и специфика их поступления в растения*

*Конарбаева Галина Акмулдиновна, Якименко Владимир Николаевич  
Институт почвоведения и агрохимии Сибирское отделение Российской академии наук, г. Новосибирск, Россия; konarbaeva@issa.nsc.ru*

*Аннотация:*

Изучено содержание и распределение меди, кобальта и цинка в системе почва-растение многолетнего полевого опыта, заложенного на серой лесной почве лесостепной зоны Западной Сибири. Постоянным источником ТМ послужили минеральные удобрения (азотные, фосфорные и калийные), которые вносили ежегодно на протяжении более четверти века в агроценоз. Проведенные исследования показали, что оптимизация минерального питания растений не только обеспечивает полноценный продукционный процесс, но и снижает содержание ТМ в почве и растениях. Кроме того, проведенные опыты подтвердили общую закономерность лимитирования сельскохозяйственными культурами поступление ТМ в репродуктивные и запасающие органы (семена, плоды, клубни) и повышенное их накопление в генеративных органах (листья, стебли). Многолетнее использование научно обоснованных доз удобрений не вызвало накопление ТМ в почве и растениях в количествах, значимых относительно действующих санитарно-гигиенических нормативов. Вместе с тем современный уровень химизации земледелия требует мониторинг изучаемых ТМ с целью выявления, как их избытка, так и недостатка.

*Ключевые слова:* серая лесная почва, растение, тяжелые металлы: медь, кобальт, цинк

*Eng.: The content and distribution of heavy metals in gray forest soil and the specificity of their receipt in plants*

*Konarbaeva Galina A., Yakimenko Vladimir N.  
Institute of soil science and agrochemistry Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; konarbaeva@issa.nsc.ru*

*Content and distribution of heavy metals in grey forest soil and specificity of their intake by plants*

*Summary:*

The content and distribution of copper, cobalt and zinc were studied in the system plant – soil of long-term trial established at grey forest soil in the forest steppe belt of Western Siberia. The mineral fertilizers (nitrogenous, phosphoric and potassic) which were yearly applied in the agrocenosis in the course of a quarter of century served as a permanent source of heavy metals (HM). The conducted studies showed that optimization of mineral nutrition of plants not only ensured of full value production process but also reduced the content of HM in soil and plants. More over, the conducted studies

confirmed general regularity of limitation of HM entry into reproductive and storage organs (seeds, fruits, tubers) and their heightened accumulation in generative organs (leaves, stems). Long-term use of scientifically grounded doses of fertilizers did not lead to accumulation of HM in soil and plants in meaningful amounts as concerns of active sanitary and hygienic guidelines. At the same time, contemporary level of chemicalization of farming requires the monitoring of HM under study in order to reveal their excess and lack.

*Key words:* grey forest soil, plant, heavy metals: copper, cobalt, zinc

## **Введение**

Почва, как важнейший компонент окружающей среды, испытывает наибольшее негативное влияние от воздействия различных антропогенных загрязнителей, среди которых особое место занимают тяжелые металлы (ТМ). Изучению различных аспектов этой проблемы посвящено множество исследований [4, 17, 26, 28] и др. Поступающие в почву ТМ из различных источников, включая минеральные удобрения, подвергаются в ней целому ряду изменений: происходит растворение малорастворимых соединений ТМ, образование комплексных соединений с компонентами почвы и новых легкорастворимых соединений. Кроме того, возможно изменение степени их подвижности, а также прочности закрепления в результате существующего между катионами ТМ антагонизма или синергизма. Все это может отрицательно сказываться на агроэкосистемах, в которых нарушение баланса питания растений приводит к проявлению различных токсичных эффектов, изменению биохимического состава и полноценности продукции.

Реакция растений на ТМ, поступающие из удобрений, равно как из других источников, контролируется их видовой принадлежностью, стадией роста и концентрацией ТМ [32]. В этом плане устойчивость системы почва-растение к действию различных ТМ очень важна.

Так как ТМ поступают в организм человека и животных преимущественно с растительной пищей, загрязнение которых происходит, в основном, за счет ТМ, накопившихся в почве, то почвенные и агрохимические исследования на загрязняемых территориях приобретают важное значение.

Изучение этих вопросов представляет научный и практический интерес с позиций экологии и агрохимии, особенно в почвах агроценозов.

Цель исследования – изучить изменения в содержании ТМ (Cu, Co, Zn) в профиле серой лесной почвы многолетнего опыта при регулярном ежегодном внесении минеральных удобрений, что позволяет рассматривать данный процесс как постоянный источник ТМ.

Выбор меди, кобальта и цинка в качестве объектов исследования не случаен и обусловлен не только их принадлежностью к группе ТМ, но и тем, что они

одновременно являются и микроэлементами, необходимыми для нормального роста и развития не только растений, но человека и животных. Эти элементы входят в группу из 15 эссенциальных, т.е. жизненно необходимых элементов [1].

### Материалы и методы

Исследования проводились в многолетнем полевом опыте на серой лесной среднесуглинистой почве, заложенном в лесостепной зоне Западной Сибири в 1988 году [16]. Минеральные удобрения (аммиачная селитра, двойной суперфосфат и хлористый калий) вносились ежегодно весной. В данном сообщении рассматриваются наиболее контрастные участки, которые позволяют более отчетливо зафиксировать изменения в поведении ТМ. Это участки: целинный; без растений и удобрений; без удобрений; NP – фоновый (азотные и фосфорные удобрения); NP + K<sub>1</sub> (хлорид калия – 55 кг д.в./га) и NP + K<sub>2</sub> (хлорид калия, – 110 кг д.в./га). Содержание ТМ в используемых удобрениях по нашим данным показано в табл.1.

*Таблица 1 - Содержание меди, кобальта и цинка в минеральных удобрениях и суммарное их количество, внесенное в почву за 25 лет*

	Cu	Co	Zn
Содержание ТМ в удобрениях, мг/кг			
Аммиачная селитра	1,40	3,30	2,40
Двойной суперфосфат	20,50	7,20	20,90
Хлорид калия	4,80	1,00	14,40
Поступление ТМ с удобрениями за 25 лет, г/га			
Участок с NP	78,83	57,66	90,67
Участок с NP + K <sub>1</sub>	97,17	61,50	145,67
Участок с NP+ K <sub>2</sub>	124,67	67,17	228,16

Почвенные горизонты выполняют важную функцию, которая проявляется в создании барьера по отношению к поступающим ТМ, с целью снижения их потока в систему почва-растение. Поэтому мы сочли целесообразным изучить распределение интересующих нас элементов до глубины 100 см с целью выяснения возможных изменений в их концентрациях по профилю почвы на различной глубине и влиянии их на растения.

Анализы почв и растений выполнены общепринятыми методами [2]. Валовое содержание и формы ТМ – кислоторастворимая, извлекаемая 1н HCl, и подвижная, извлекаемая ацетатно-аммонийной буферной вытяжкой с рН = 4,8 определены на атомно-адсорбционном спектрофотометре «Квант - 2А».

### Результаты и их обсуждение

Исследуемая серая лесная почва обладает следующими физико-химическими свойствами (табл.2).

*Таблица 2 – Физико-химические свойства целинной серой лесной почвы*

Глубина отбора образца, см	рН <sub>водный</sub>	Гумус	Физическая глина	Ил	ЕКО мг-экв/100 г почвы
		%			
0-20	7,37	4,87	30,8	16,8	21,1
20-40	7,22	2,40	30,8	17,9	17,5
40-60	6,85	0,88	32,7	19,5	15,6
60-80	6,56	0,42	32,2	21,3	14,6
80-100	6,45	0,28	30,5	20,0	14,5

Серые лесные почвы формируются при одновременном действии двух разных процессов – гумусово-аккумулятивного и подзолистого, поэтому они располагаются между дерново-подзолистыми почвами и черноземами. Эти почвы сформировались в условиях относительно хорошего увлажнения (им свойственен периодически промывной тип водного режима). Содержание гумуса колеблется от 2 до 7%

На целинной почве в профильном распределении физико-химических свойств наблюдается небольшое изменение величины рН в сторону подкисления, а также незначительное утяжеление гранулометрического состава и закономерное снижение содержания гумуса вниз по профилю; в верхних горизонтах оно соответствует стандарту (3-4%).

Валовое содержание изучаемых элементов на целинном участке теоретически должно соответствовать цифрам, ранее найденным другими исследователями в серой лесной почве изучаемого региона (табл. 3-5).

*Таблица 3 – Валовое содержание и формы цинка на участках опыта, мг/кг*

Глубина, См	Варианты					
	Целина	Без растений и удобрений	Без удобрений	NP	NPK <sub>1</sub>	NPK <sub>2</sub>
Валовое содержание						
0-20	56,6	54,4	51,0	59,2	54,7	53,5
20-40	37,4	46,2	39,5	42,7	40,0	34,5
40-60	42,6	41,9	44,5	42,2	44,9	37,1
60-80	39,5	44,5	44,6	47,8	58,1	44,3
80-100	36,2	41,1	42,9	40,4	41,5	46,2
Кислоторастворимая форма						
0-20	11,9	11,5	11,5	15,3	12,3	11,9
20-40	3,8	4,2	4,5	5,1	4,3	4,3
40-60	3,8	3,9	4,4	4,1	3,7	3,8
60-80	4,2	4,7	3,5	4,0	4,2	3,6
80-100	4,5	4,3	4,2	5,0	4,8	4,4

Подвижная форма						
0-20	2,5	2,4	2,3	2,7	2,0	2,0
20-40	0,3	0,3	0,2	0,23	0,1	0,4
40-60	0,1	0,1	0,1	0,3	0,0	0,1
60-80	0,1	0,1	0,0	0,3	0,0	0,1
80-100	0,0	0,1	0,0	0,3	0,1	0,1

*Таблица 4 – Валовое содержание и формы кобальта в вариантах опыта по профилю почвы, мг/кг*

Глубина, См	Варианты					
	Целина	Без растений и удобрений	Без удобрений	NP	NPK <sub>1</sub>	NPK <sub>2</sub>
<b>Валовое содержание</b>						
0-20	11,4	10,6	9,5	9,1	8,2	8,9
20-40	11,0	11,7	12,1	10,8	10,4	9,3
40-60	12,4	9,4	10,9	11,6	9,4	9,3
60-80	13,0	10,6	11,2	11,7	11,6	8,0
80-100	10,6	9,9	12,4	13,2	11,7	9,8
<b>Кислоторастворимая форма</b>						
0-20	3,2	3,2	3,3	3,6	2,6	2,8
20-40	2,1	1,7	1,6	2,0	1,8	1,9
40-60	1,8	1,8	1,6	2,3	1,5	1,7
60-80	1,8	1,8	1,4	1,7	1,8	1,8
80-100	1,7	1,7	1,6	1,7	2,1	2,0
<b>Подвижная форма</b>						
0-20	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3
20-40	0,1	0,0	0,2	0,0	0,2	0,3
40-60	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,0
60-80	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
80-100	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0

*Таблица 5 – Валовое содержание и формы меди в вариантах опыта по профилю почвы, мг/кг*

Глубина, См	Варианты					
	Целина	Без растений и удобрений	Без удобрений	NP	NPK <sub>1</sub>	NPK <sub>2</sub>
<b>Валовое содержание</b>						
0-20	21,3	16,7	14,0	15,1	15,0	14,5
20-40	15,1	15,2	15,8	17,1	17,3	13,6
40-60	18,0	18,8	18,0	18,8	18,5	15,8
60-80	19,7	19,2	19,9	20,9	20,2	17,6
80-100	24,1	24,8	24,0	24,5	24,6	24,6
<b>Кислоторастворимая форма</b>						
0-20	4,9	4,9	5,0	5,5	5,0	4,9
20-40	4,8	5,0	4,3	5,8	4,5	4,2

40-60	5,0	5,4	5,2	5,8	4,6	4,5
60-80	3,3	4,4	4,3	4,3	2,9	3,1
80-100	3,6	3,4	3,3	3,5	2,9	2,8
Подвижная форма						
0-20	0,1	0,1	0,1	0,2	0,15	0,13
20-40	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
40-60	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,2
60-80	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3
80-100	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2

Так, по данным [11] среднее валовое содержание Cu, Co и Zn в почвах этого типа составляет соответственно 22,0; 7,7 и 59,5 мг/кг. По другим данным, полученных в более ранний период на этой же территории, валовое содержание меди в пахотном горизонте составило 23,2 мг/кг, а в горизонте С – 40,8 мг/кг [9]; в нашем исследовании оно соответствует 21,3 и 24,1 мг/кг (табл.3). Если в горизонтах  $A_{\text{пах}}$  содержание элемента практически совпадает, то серьезное различие в горизонтах С может быть связано с отличием в почвообразующих породах, так как места отбора почвенных образцов во всех случаях не совпадают строго, а также тем, что частицы разного размера различаются по минералогическому составу и насыщенности отдельными элементами. Кроме того, столь разную обеспеченность медью горизонта С можно рассматривать как производное процесса его перераспределения между компонентами осадочной толщи из-за разрушения первичных и образования вторичных минералов.

Что касается кобальта, то полученные нами результаты по валовому его содержанию (11,4–13,0 мг/кг) несколько выше ранее опубликованных (3,7–8,9 мг/кг) [11], в то же время в пахотном горизонте оно составляет 11,4 мг/кг и полностью укладывается в диапазон наиболее часто встречающегося содержания в 10–15 мг/кг [11]. Такое сходство результатов по кобальту за длительный период времени может свидетельствовать о том, что этот элемент в почве не подвергается серьезным изменениям.

Ситуация с валовым содержанием цинка практически аналогичная кобальту. Наши цифры в пахотном горизонте 56,5 мг/кг полностью соответствуют литературным данным (50–70 мг/кг) [11]. Что касается профильного распределения, то оно несколько ниже, чем в пахотном горизонте (см. табл.), что, по нашему предположению, связано с хорошей растворимостью нитратов и сульфатов цинка. Это позволяет им более активно мигрировать вниз по профилю почвы, что обусловлено периодически промывным типом водного режима.

Многочисленными исследованиями установлено, что более высокие концентрации химических элементов в почве встречаются преимущественно в горизонтах аккумуляции органического вещества, а также в слоях минерального субстрата, обогащенного илистыми частицами. Первые аккумулируют элементы благодаря своей высокой химической активности, обусловленной присутствием множества функциональных групп, способных связывать катионы ТМ, вторые –

развитой сорбционной поверхностью. Такая закономерность соблюдается и в нашем случае. Содержание меди, кобальта и цинка заметно выше в горизонте  $A_{\text{пах}}$ , незначительное увеличение отмечено также в тех слоях, где произошло небольшое утяжеление гранулометрического состава.

По валовому содержанию изучаемые элементы образуют следующий ряд:  $Zn > Cu > Co$ . Такой характер ряда обусловлен тем, что поведению изучаемых элементов в почве присуще некоторые особенности, заключающиеся в различии их потенциальных возможностей связываться с компонентами почвы.

Обладая переменной валентностью ( $Cu^{2+} \leftrightarrow Cu^{1+}$ ) медь принимает участие в окислительно-восстановительных процессах. Кроме того, этот микроэлемент активно связывается с гумусовым веществом, что обусловлено его склонностью к комплексообразованию с образованием внутрикомплексных (или хелатных) соединений, в которых центральный атом (катионы меди, кобальта, никеля, свинца и др.) связан с органическим лигандом как главной, так и побочной валентностью.

Помимо способности к образованию хелатов, соли  $Cu^+$  проявляет склонность к реакциям комплексообразования с рядом молекул и ионов ( $NH_3$ ,  $CN^-$ ,  $S_2O_3^-$ ), а соли  $Cu^{2+}$  дают двойные соединения щелочных металлов, содержащие медь в составе комплексных анионов, например, таких как  $[CuCl_4]^{2-}$  [14]. Кроме того, медь прочно сорбируется железом и оксидами марганца [30].

Кобальт также обладает переменной валентностью (+2 и +3), но для него валентность +3 менее значима. Его сорбция минеральными поверхностями и органическим веществом уменьшается с ростом pH, аналогично цинку [25]. Поведение кобальта в почвах также зависит в значительной степени от наличия оксидов железа и марганца, которые имеют большое сродство к кобальту, так большая часть Co (до 79%) было обнаружено тесно связанным именно с оксидами и гидроксидами Fe и Mn [18, 20, 22].

В отличие от меди и кобальта цинк обладает амфотерностью, поэтому его поведение в почвах во многом контролируется реакцией почвенной среды. Обладая амфотерными свойствами, он способен принимать участие во многих почвенных процессах. Вместе с тем, фосфор, например, может вызвать дефицит цинка не только за счет осаждения его фосфатами, но и связывания его фосфатами, адсорбированными оксидами железа [31]. Данная точка зрения поддерживается и другими исследователями, при этом, по их мнению, дефицит цинка может быть вызван и разбавлением его через усиленный рост или инактивацией Zn в растениях путем связывания его с фитазой [21], которая нейтрализует фитиновую кислоту и высвобождает фосфор.

Между цинком и медью существуют антагонистические взаимоотношения, которые проявляются в торможении поглощения одного элемента другим [12], подобный антагонизм существует и между цинком и железом [23].

По мнению [12] медь и цинк образуют наиболее прочные комплексы с гуминовыми кислотами при pH 5–7. Однако относительно комплексов с цинком

ранее было высказано мнение, что они менее стабильны и диссоциируют при рН ниже 6 [27]. Все сказанное и обусловило, по нашему мнению, найденное содержание изучаемых элементов. Следует учитывать и периодически промывной тип водного режима в этих почвах, который в какой-то мере может оказывать влияние на распределение химических элементов.

Анализ данных по содержанию кислоторастворимых и подвижных форм изучаемых ТМ на целинном участке свидетельствует о том, что существенных изменений в их содержании за последние сорок лет практически не произошло. Если по данным Ильина [9] более 40 лет назад среднее содержание меди в перегнойно-аккумулятивном горизонте составляло 4,1, то в нашем случае оно достигло 4,9 мг/кг. По данным [11] содержание кислоторастворимой формы меди составляет от валового количества 6–36%, содержание подвижной формы – от 0,1 до 0,9%. В нашем опыте соответственно от 14,94 до 31%, и 0,46 до 1,6%.

Для кобальта доля этих форм от валового содержания следующая: 10–65 и 1–3%, в нашем случае – 13,8–28 и 0–3,5%. Доля этих форм от валового количества для цинка составляет соответственно 6–31% и 0,4–6,1%, в нашем опыте 8,9–21,0 и 0–4,4% [11]

Таким образом, полученные результаты находятся в тренде концентраций данных элементов, найденных в серой лесной почве в более ранние периоды исследований. По всему профилю кислоторастворимая форма доминирует над подвижной формой, что обусловлено более действенным извлекающим эффектом на почву раствора HCl.

Функционирование почвы в условиях агроценоза при постоянном многолетнем применении минеральных удобрений, как одного из источников ТМ, отличие изучаемых элементов по степени химической активности, специфичность процессов их адсорбции и десорбции компонентами почвы, различная устойчивость растений по отношению к ТМ и другие факторы обусловили характер и особенности распределения этих элементов в почве. Использование серой лесной почвы в качестве пахотных земель оказало влияние и на распределение химических элементов в ней.

Особенности распределения химических элементов на целинном участке обусловлены преимущественно процессом почвообразования, а на участке без растений и удобрений, по нашему мнению, произошедшие незначительные изменения в сравнении с целинным участком связаны с применяемым комплексом агротехнических мероприятий, хотя роль процесса почвообразования остается приоритетной.

Изменения в содержании изучаемых элементов на участке без удобрений, где никогда их не вносили, очевидно, связаны с произрастающей растительностью. По сравнению с целинным участком здесь отмечается незначительное снижение, как валового содержания этих элементов, так и подвижных форм, что вполне закономерно, так как они используются растениями в процессе их роста и развития.

На участках с постоянным использованием удобрений в содержании Cu, Co и Zn произошли более заметные изменения. Они обусловлены действием ряда факторов, к важнейшим из которых относятся суммарное антропогенное воздействие ТМ, содержащихся в почве и входящих в состав вносимых удобрений, а также произрастающая растительность.

Содержание илистой фракции на вариантах обрабатываемой почвы по сравнению с целиной возросло примерно на 1,55–3,05%, а содержание физической глины увеличилось на 1,6–3,82%. Такая ситуация связана, по нашему предположению, с усилением процесса дробления мелкопесчаной фракции (0,05–0,25 мм) в почве, подвергаемой обработке. Помимо этого кислые корневые выделения растений могут способствовать растворению почвенных компонентов, что также способствует их измельчению.

Ежегодное внесение в течение длительного периода удобрений, содержащих медь, кобальт и цинк даже в таких незначительных количествах (табл.1), могут вносить некоторый вклад в их накопление в почве и изменение в её содержание по профилю.

Кроме того, фосфор и кальций, входящие в состав двойного суперфосфата, способны блокировать подвижность ТМ [29], что необходимо иметь в виду. Одним из вариантов, может быть, например, хорошо известная реакция, при которой все три атома водорода ортофосфорной кислоты, образование которой вполне возможно при внесении фосфорных удобрений в почву, могут быть замещены катионами металлов, что снизит их доступность растениям.

На участке с внесением только азотных и фосфорных удобрений для всех трех элементов отмечено снижение содержания в слое 0–20 см, что обусловлено использованием их произрастающей культурой. В тоже время вниз по профилю почвы отмечены некоторые колебания, как в валовом содержании микроэлементов, так и в формах. По нашему мнению, это связано с тем, что соединения марганца, содержание которых в серых лесных почвах значительно по данным [9] (предел колебаний 462–1413 мг/кг, среднее – 772 ±23 мг/кг), активно связывают медь и кобальт [18, 20, 22]. Связыванию способствует не только значительное содержание марганца в почве, но и в удобрениях. По нашим данным содержание марганца: в аммиачной селитре – 16,3; двойном суперфосфате – 265; хлориде калия – 19,3 мг/кг. Следует учитывать и тот факт, что осаждение  $Mn(OH)_2$  начинается при  $pH=7,8$ , полное его осаждение происходит при 10,4. Мы полагаем, что при небольших колебаниях pH осаждающийся  $Mn(OH)_2$  может в какой-то мере сорбировать изучаемые элементы. О сильном поглощении кобальта оксидами марганца и железа говорится и в исследовании [25], но там же и подчеркивается, что его сорбция минеральными поверхностями и органическим веществом уменьшается с ростом pH, подобно Zn.

Определенный неоднозначный вклад в процесс аккумуляции изучаемых ТМ вносит и железо, содержание которого в серых лесных почвах по данным [9]

достигает 21600 мг/кг. Гидроксид железа  $Fe(OH)_2$  начинает осаждаться при рН – 6,5–7,5, (т.е. в интервалах, наблюдаемых в нашем исследовании), достигая полного осаждения при рН= 9,7, а начало растворения наблюдается только при рН=13.5, что способствует соосаждению с ним меди и кобальта. Кроме того, следует учитывать и антагонизм железа и меди

Варьирующие концентрации в почвенном профиле фосфора и кальция, поступающих из фосфорного удобрения, при благоприятных условиях, способны снижать подвижность изучаемых нами элементов. Происходящие процессы в сумме с произрастающей культурой способствуют неравномерному связыванию и распределению меди, кобальта и цинка в почвенном профиле, чем и обусловлены наблюдаемые колебания их содержания по профилю почвы.

Что же касается цинка, то его содержанию по профилю почвы также свойственны некоторые колебания, при этом в нижних горизонтах оно несколько выше, чем на целинном участке. По-видимому, повышенное его содержание в нижних горизонтах связано не только за счет осаждения фосфатами, но и связывания цинка фосфатами, адсорбированными оксидами железа [18, 20, 22].

Участки, в которых вносился постоянно хлорид калия в дополнение к азотным и фосфорным удобрениям,  $НРК_1$  и  $НРК_2$  заметно отличаются от остальных вариантов и между собой. Очевидно, что немаловажную роль в этом сыграла оптимизация минерального питания, которая более сбалансирована на участке с двойной дозой калия. И использованные дозы удобрений на этом участке обеспечили не только полноценный рост и развитие картофеля, но и способствовали снижению содержания ТМ в растительной продукции практически до естественного уровня.

Согласно действующим нормативам, ОДК на валовое содержание меди в почвах 132 [5], ПДК валового содержания меди в почвах – 55 [6], на подвижную форму – 3,0 мг/кг [6]; действующие стандарты на ОДК и ПДК на валовое содержание кобальта в почвах отсутствуют, на подвижную форму – 5 мг/кг [6]; ОДК и ПДК валового содержания цинка в почвах – 220 и 100 мг/кг [5], ПДК на подвижную форму – 23 мг/кг [6]. Исходя из этих данных, можно считать, что нарушения по превышению ПДК меди, кобальта и цинка в исследуемой почве при регулярном внесении удобрений, содержащих ТМ, не отмечены.

Увеличение урожайности растений (в данном случае – картофель) напрямую зависела от оптимизации режима питания: минимальная отмечена на участках без удобрений и с  $НР$ , а максимальная – на участке с  $НРК_2$ . По суммарной урожайности клубней картофеля исследуемые варианты за период 2000–2015 гг. образуют следующий ряд: без удобрений (1550 ц/га) <  $НР$  (1880) <  $НРК_1$  (3960) <  $НРК_2$  (4570 ц/га). Аналогичная ситуация наблюдается и по ботве: без удобрений (776 ц/га) <  $НР$  (941) <  $НРК_1$  (1320) <  $НРК_2$  (1520 ц/га).

Проведенные исследования целесообразно дополнить изучением поступления меди, кобальта и цинка в выращиваемую культуру (картофель), что позволит

сделать заключение о том, что найденные концентрации изучаемых ТМ в почве не трансформировались в негативный фактор для растений. Вместе с тем, необходимо учитывать и такой важный момент, как наличие в растениях неспецифических и специфических защитных механизмов, которые способны ограничивать поток избыточных ТМ в органы запасаания ассимилятов [10].

Медь является существенным структурным компонентом многих ферментов и других белков, участвующих в переносе электронов [19]. Дефицит меди у растений вызывает замедление их роста, различные искривления в форме побегов. Основная функция кобальта связана с участием в фиксации атмосферного азота в клубеньках бобовых и небобовых растений [3]. Недостаток кобальта в растениях обнаруживается крайне редко из-за его необходимости в малых количествах. В отличие от меди и кобальта цинк не относится к металлам с переменной валентностью, что затрудняет его участие в переносе электронов. Тем не менее, его роль в жизни растений весьма существенна. Многочисленными исследованиями установлено, что цинк входит в состав различных ферментов, таких как щелочная фосфотаза, карбоангидраза и других, а также участвует в белковом синтезе [24]. Дефицит цинка у растений ведет к нарушению углеводного, фосфорного и белкового обмена, снижению устойчивости растений к негативным факторам внешней среды [8].

Многолетнее использование на фоновом участке высоких доз NP-удобрений выявило разнонаправленное изменение содержания изучаемых ТМ в картофеле. Отмечено значительное повышение содержания кобальта в клубнях и ботве, а для цинка – значительное снижение в растении. Количество меди в ботве возросло, а в клубнях уменьшилось.

Внесение двойной дозы калия на фоне азотно-фосфорных удобрений привело не только к повышению интенсивности продукционного процесса, но и к поступлению в почву дополнительного количества ТМ. Однако это не отразилось негативными последствиями на выращиваемой культуре.

Согласно многочисленным исследованиям в вегетативной массе растений аккумуляция ТМ происходит более интенсивно, чем в репродуктивных органах. Данная закономерность была подтверждена и в нашем опыте, но распределение ТМ по органам картофеля было не одинаковым (табл. 6).

*Таблица 6 – Содержание ТМ в картофеле, мг/кг сухого вещества (ботва/клубни)*

Элемент	Варианты			
	Контроль	NP	NPK <sub>1</sub>	NPK <sub>2</sub>
Cu	42/3,7	64/3,4	67/2,1	65/1,7
Co	0,67/0,2	1,8/2,1	1,0/0,3	0,5/0,2
Zn	26,1/13,3	24,0/11,5	19,9/11,7	17,8/9,5

На контрольном участке соотношение ТМ в ботве/ клубень составило для меди 11, для кобальта – 3, для цинка – 2.

На фоновом участке, на котором постоянно вносили только азотно-фосфорные удобрения, соотношение ТМ в ботве и клубнях возросло для меди и кобальта, для цинка осталось практически без изменений. Соотношение ботва /клубень: медь– 18,7; кобальт – 5,1; цинк – 2,1, из чего следует, что приоритет в связывании дополнительно поступивших ТМ принадлежит ботве.

На участках с дополнительным внесением хлорида калия при переходе от однократной дозы к двухкратной, ситуация складывалась следующим образом: соотношение ботва/клубень для кобальта существенно снизилось до 2,5, для цинка – 1,9, т.е. примерно как на фоновом участке; для меди – 39. Последнее означает, что дополнительно поступившая медь аккумулируется преимущественно в ботве.

Доминирование процесса поглощения меди в сравнении с цинком может быть связано и с обнаруженной значительной конкуренцией между ними. Показано, что поглощение  $Zn^{2+}$  в присутствии эквимольного раствора  $Cu^{2+}$  сокращалось на 20% (цитируем по Кларксону [13]).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что поглощение клубнями меди, кобальта и цинка находится в соответствии с коэффициентами их биологического поглощения:  $Zn = 19,60 > Cu = 9,09 > Co = 2,74$  [7]. Вместе с тем акцент, который в ботве несколько смещен  $Cu > Zn > Co$ , можно объяснить давно известным фактом, что наиболее высоким содержанием меди отличаются именно листья.

Основываясь на данных о количестве ТМ, внесенных в почву с удобрениями, и выноса этих элементов растениями, мы рассчитали хозяйственный баланс ТМ за период в 16 лет бессменного выращивания картофеля (табл. 7).

Таблица 7 - Хозяйственный баланс по Cu, Co и Zn (2000–2015гг.), г/га

Элемент	Варианты			
	Контроль	NP	NPK <sub>50%</sub>	NPK <sub>125%</sub>
Cu	-16,7	-11,3	-9,9	+7,7
Co	-677	-1090	-1430	-1380
Zn	-881	-892	-1450	-1210

Из таблицы следует, что на контроле и вариантах NP и NPK<sub>1</sub> баланс изучаемых ТМ был отрицательным, что, скорее, обусловлено с их повышенной необходимостью растениям. При поступлении в почву хлористого калия по максимуму баланс элементов несколько изменился. Для меди и цинка дефицит баланса заметно возрастал. Для кобальта с учетом незначительных масштабов его поглощения, количество, внесенное с максимальной дозой хлорида калия, не было востребовано. Эти расчеты подтверждают данные о том, что содержание ТМ уменьшаются при использовании научно обоснованных доз удобрений.

Согласно действующих санитарно-гигиенических нормативов в плодоовощной продукции содержание изучаемых микроэлементов следующие: Cu – 5 и Zn – 10 мг/кг [15]. Полученные нами результаты аналогичны по цинку и несколько

меньше по меди. Что касается содержания кобальта, то полученные результаты укладываются в диапазон от 0,05 до 11,6 мг/кг сухого вещества, характерный для низших и высших растений.

### **Заключение**

Проведенные исследования показали, что постоянное ежегодное внесение минеральных удобрений с целью оптимизации и сбалансированности минерального питания растений, позволяет получать не только высокие урожаи, но и свести к минимуму негативное действие ТМ, как находящихся в почве, так и входящих в состав удобрений. При этом аккумуляция меди, кобальта и цинка в биомассе значительно варьировала в зависимости от органа растения и устойчивости к его избытку, а также от содержания изученных ТМ в почве. Несбалансированное использование удобрений (внесение NP при дефиците калия) сопровождалось более высоким содержанием изучаемых ТМ в клубнях картофеля по сравнению с вариантом NPK<sub>2</sub>. Оптимизация минерального питания картофеля (NPK<sub>2</sub>), обеспечивая полноценный продукционный процесс, заметно снижало содержание ТМ в клубнях.

Таким образом, постоянное многолетнее применение удобрений на основе научно обоснованных систем химизации не вызвало существенных негативных изменений в агроценозе. Тем не менее, это не исключает необходимость постоянного мониторинга за содержанием ТМ в почве, так как он позволит зафиксировать момент ухудшения экологической ситуации и адекватно отреагировать.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А. и др. Микроэлементозы человека. М. Медицина. 1991. 496 с.
2. Агротехнические методы исследования почв. М. Наука. 1975. 656 с.
3. Битюцкий Н.П. Минеральное питание растений. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та. 2014. 539 с.
4. Ведрова Э. Ф., Мухортова Л.В. Биогеохимическая оценка лесных экосистем в зоне влияния Норильского промышленного комплекса // Сиб. экол. журн. 2014. № 6. С. 933-944.
5. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2042-06
6. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06
7. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М. Мысль, 1983. 272 с.
8. Захарул И., Верниченко И.В. Обуховская Л.В. и др. Влияние применения азота, молибдена и цинка на засухоустойчивость яровой пшеницы // Докл. РАСХН. 1999. № 2. С. 17-19.

9. Ильин В.Б. Биогеохимия и агрохимия микроэлементов Mn, Cu, Mo, B в южной части Западной Сибири. Новосибирск. Изд-во: Наука. Сибирское отделение. 1973. 390 с.
10. Ильин В.Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва - растения. Новосибирск: Изд-во СОРАН. 2012. 219 с.
11. Ильин В.Б., Сысо А.И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 2001. 226с.
12. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир. 1989. 439 с.
13. Кларксон Д. Транспорт ионов и структура растительной клетки. М. Мир. 1978. 368 с.
14. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М. Химия. 1973. Т. 2. С. 244-279.
15. СанПин 2.3.2.560-96 с изменениями от 13 января 2001 г. М. 227 с.
16. Якименко В.Н. Калий в агроценозах Западной Сибири. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 2003. 228 с.
17. Adriano D. C. Trace elements in the terrestrial environment. New York, Berlin, Heidelberg. Springer- Verlag. 2001. 868 p.
18. Li Z., McLaren R.G., Metherell A.K. Fractionation of cobalt and manganese in New Zealand soils // Aust. J. Soil Res. 2001. 39. P. 951- 967.
19. Marschner H. Mineral nutrition of higher plants, 2nd edn. Academic Press, London, 1995. 889 p.
20. McLaren R. G., Lawson D.M., Swift R.S. The forms of cobalt in some Scottish soils determined by extraction and isotopic exchange // J. Soil Sci. 1986. 37. P. 223-234.
21. Moraghan J.T., Mascagni Jr., H. J. Environmental and soil factors affecting micronutrient deficiencies and toxicities // in J.J. Mortvedt F.R., Cox L.M., Shuman R.M. Welch (eds), Micronutrients in Agriculture; SSSA Book Series 4, 2nd edn; Soil Science Society of America, Madison WI, 1991. P. 371-425.
22. Neaman A., Mouele F., Trolard F., Bourrie G. Improved methods for selective dissolution of Mn oxides: applications for studying trace element associations// Appl. Geochem. 2004. 19. P. 973-979.
23. Olsen S.R. Micronutrient interactions in Micronutrient in Agriculture, Mortvedt J. J.Giordano P.M. Lindsay W.L. Eds., Soil Science Society of America, Madison , Wis.1972. 243 p.
24. Smith K.A., Paterson J.E. Manganese and cobalt; in B.J. Alloway (ed), Heavy metals in soils, 2<sup>nd</sup> edn ; Blackie Academic and Professional, London, 1995. Chapter 10, P. 225-244.
25. Sposito G. The surface chemistry of soils. Oxford university press. New York, 1984. 234p.

26. Sterckeman P., Douay F., Baise D., and et. al. Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France // *European J. of Soil Science*. 2006. V. 57. № 3. P. 392-410.
27. Stevenson F.J *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley. New York. 1982. 443 p.
28. *Trace elements in soils*. Editor: Peter S. Hooda. Wiley. A John Wiley and Sons, Ltd., Publication. 2010. 596 p.
29. Tyler G. Heavy metal pollution phosphatase activity mineralization of organic phosphorus in forest soil // *Soil Biol. Biochem*. 1976. № 8. P. 327.
30. Wapnir R.A. Copper absorption and bioavailability // *Am. J. Clin. Nutr.*, 1998. 67. P. 1054-1060.
31. Xie R.J., Mackenzie A.F. Effects of sorbed orthophosphate on zinc status of three soils of eastern Canada // *J. Soil Sci*. 1989. 40. P. 49-58.
32. Yruela I. Copper in Plants: Acquisition, Transport and Interactions // *Funct. Plant Biol*. 2009. V. 35. Iss. 5. P. 409-430.

## LITERATURA

1. Авцын А.П., ЗHаворонков А.А., Риж М.А. и др. *Микроэлементы человека*. М. Медицина. 1991. 496 с.
2. *Агрохимические методы исследования почв*. М. Наука. 1975. 656 с.
3. Битюцкий Н.П. *Минеральное питание растений*. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та. 2014. 539 с.
4. Ведрова Е.Н., Мухоморова Л.В. Биогеохимическая оценка лесных экосистем в зоне влияния Норильского промышленного комплекса // *Сиб. экол. журн*. 2014. № 6. С. 933-944.
5. *Гигиенические нормативы GN 2.1.7.2042-06*
6. *Гигиенические нормативы GN 2.1.7.2041-06*
7. Добровольский В.В. *География микроэлементов. Глобальное рассеяние*. М. Мysl', 1983. 272 с.
8. Захаров И., Верниченко И.В., Обуховская Л.В. и др. Влияние применения азота, молибдена и цинка на засухоустойчивость яровой пшеницы // *Докл. РАСХН*. 1999. № 2. С. 17-19.
9. Ильин В.В. *Биогеохимия и агрохимия микроэлементов Mn, Cu, Mo, B в южной части Западной Сибири*. Новосибирск. Изд-во: Наука. Сибирское отделение. 1973. 390 с.
10. Ильин В.В. *Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва - растения*. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2012. 219 с.
11. Ильин В.В., Сысо А.И. *Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области*. Новосибирск. Изд-во СО РАН. 2001. 226 с.

12. Kabata-Pendias A., Pendias H. Mikroehlementy v pochvah i rasteniyah. M.: Mir. 1989. 439 s.
13. Klarkson D. Transport ionov i struktura rastitel'noj kletki. M. Mir. 1978. 368 s.
14. Nekrasov B.V. Osnovy obshchej himii. M. Himiya. 1973. T. 2. S. 244-279.
15. SanPin 2.3.2.560-96 s izmeneniyami ot 13 yanvarya 2001 g. M. 227 s.
16. Yakimenko V.N. Kalij v agrocenozah Zapadnoj Sibiri. Novosibirsk. Izd-vo SO RAN. 2003. 228 s.
17. Adriano D. C. Trace elements in the terrestrial environment. New York, Berlin, Heidelberg. Springer- Verlag. 2001. 868 p.
18. Li Z., McLaren R.G., Metherell A.K. Fractionation of cobalt and manganese in New Zealand soils // Aust. J. Soil Res. 2001. 39. P. 951- 967.
19. Marschner H. Mineral nutrition of higher plants, 2nd edn. Academic Press, London, 1995. 889 p.
20. McLaren R. G., Lawson D.M., Swift R.S. The forms of cobalt in some Scottish soils determined by extraction and isotopic exchange // J. Soil Sci. 1986. 37. P. 223-234.
21. Moraghan J.T., Mascagni Jr., H. J. Environmental and soil factors affecting micronutrient deficiencies and toxicities // in J.J. Mortvedt F.R., Cox L.M., Shuman R.M. Welch (eds), Micronutrients in Agriculture; SSSA Book Series 4, 2nd edn; Soil Science Society of America, Madison WI, 1991. P. 371-425.
22. Neaman A., Mouele F., Trolard F., Bourrie G. Improved methods for selective dissolution of Mn oxides: applications for studying trace element associations// Appl. Geochem. 2004. 19. P. 973-979.
23. Olsen S.R. Micronutrient interactions in Micronutrient in Agriculture, Mortvedt J. J.Giordano P.M. Lindsay W.L. Eds., Soil Science Society of America, Madison , Wis.1972. 243 p.
24. Smith K.A., Paterson J.E. Manganese and cobalt; in B.J. Alloway (ed), Heavy metals in soils, 2nd edn ; Blackie Academic and Professional, London, 1995. Chapter 10, P. 225-244.
25. Sposito G. The surface chemistry of soils. Oxford university press. New York, 1984. 234p.
26. Sterckeman P., Douay F., Baise D., and et. al. Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France //European J. of Soil Science. 2006. V. 57. № 3. P. 392-410.
27. Stevenson F.J Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. Wiley. New York. 1982. 443 p.
28. Trace elements in soils. Editor: Peter S. Hooda. Wiley. A John Wiley and Sons, Ltd., Publication. 2010. 596 p.
29. Tyler G. Heavy metal pollution phosphatase activity mineralization of organic phosphorus in forest soil //Soil Biol. Biochem. 1976. № 8. P. 327.

30. Wapnir R.A. Copper absorption and bioavailability // *Am. J. Clin. Nutr.*, 1998. 67. P. 1054-1060.
31. Xie R.J., Mackenzie A.F. Effects of sorbed orthophosphate on zinc status of three soils of eastern Canada // *J. Soil Sci.* 1989. 40. P. 49-58.
32. Yruela I. Copper in Plants: Acquisition, Transport and Interactions // *Funct. Plant Biol.* 2009. V. 35. Iss. 5. P. 409-430.