

## Регулирование процессов взаимодействия ионов меди, никеля и цинка в системе почва-растения

А. В. Хаданович, В. Г. Свириденко

Почва существенно отличается от других компонентов биосферы как по уровню организации и сложности строения, так и по осуществляемым ею функциям. Набор и направленность процессов, протекающих в почве в каждый конкретный момент времени, контролируется многими факторами, в том числе состоянием кислотно-основного и окислительно-восстановительных равновесий, температурой, влажностью, а также и свойствами самих элементов. Поведение тяжелых металлов в почвах значительно отличается от поведения большинства катионов макроэлементов. Химические свойства данной группы элементов, прежде всего незаполненных d-подуровней, являются причиной существования нескольких механизмов их взаимодействия с почвенными компонентами [1, 2].

В настоящее время установлено существование неразрывной связи химического состава живых организмов с химическим составом земной коры. Между внешней средой и организмами идет постоянный обмен веществ. Химический состав растений очень сложен. Практически нет почти ни одного элемента, даже из числа самых редких, который не был бы обнаружен в том или ином растении. Поглощение ионов микроэлементов корневой системой может осуществляться с использованием нескольких механизмов, развитых в процессе эволюции растений. Среди них важнейшими, вероятно, являются ионный обмен между корневой системой и почвой, диффузия растворенных биогенных ионов из почвенного раствора внутрь корня, селективный мембранный перенос ионов через клеточные мембраны. В почвах элементы находятся в различных состояниях: в виде малорастворимых солей и минералов; в виде катионов, сорбированных обменным комплексом почв, представляющим собой смесь природных веществ, обладающих ионообменными свойствами (глинистые минералы, гуминовые кислоты); в виде элементов, входящих в органические вещества и переходящих в доступные для растений формы за счет ферментативных, окислительных и микробиологических процессов. Однако каким бы ни было первичное состояние биоэлементов почв, в конечном счете, они превращаются в ионы, присутствующие в почвенном растворе, откуда и происходит их поглощение корневой системой растений [3].

**Целью работы** являлось установление влияния внесения различных доз тяжелых металлов в почву на накопление их лекарственными растениями, а также взаимодействия тяжелых металлов на их поведение при полиэлементном загрязнении почв.

### Объект и методы исследования

Для исследования транслокации тяжелых металлов в системе почва-растение были проведены стационарные микрополевые опыты по изучению взаимовлиянию меди, никеля и цинка на приусадебном участке д. Грабовка. В качестве объекта исследований были отобраны образцы дерново-палево-подзолистых слабоподзоленных почв на лесовидных связных супесях, подстилаемых моренными суглинками.

Тестируемые культуры: календула лекарственная *Calendula officinalis* L.; череда трехраздельная *Videns tripartita* L.; ромашка аптечная *Matrikaria recutita* L.; пастушья сумка *Capsella bursa pastoris* L.

В полевых условиях способность металлов-загрязнителей к миграции оценивали по содержанию подвижных форм металлов в пахотном (0-20 см) слое почвы в сосудах без дна.

Перед проведением внесения солей тяжелых металлов в почву было определено содержание валовых форм исследуемых металлов (таблица 1), некоторые агрохимические показатели (таблица 2).

Таблица 1

Содержание валовых форм тяжелых металлов в дерново-подзолистых почвах (мг/кг,  $n=4, P=0,95$ )

№ образца	медь	цинк	никель
1	2,4± 0,2	20,8± 2,1	2,2± 0,2
2	1,8± 0,1	20,2± 2,1	2,6± 0,2

Таблица 2

Основные агрохимические показатели образцов дерново-подзолистых почв, использованных в модельном эксперименте по изучению управления потоками тяжелых металлов (д. Грабовка)

№ почв. образца	рН <sub>KCl</sub>	мг-экв/100 г почвы			Гумус, %	мг/100 г почвы	
		Н	S	T		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O
1	3,75	2,9	3,1	4,1	1,75	6,5	2,8
2	3,55	2,5	5,2	4,6	1,80	6,5	3,4

Примечание: -Н- гидролитическая кислотность; S – сумма поглощенных оснований; T – емкость поглощения.

Опыты были заложены в сосудах без дна размером 36 x 36 x 30 см. Сосуды заполняли почвой из пахотного горизонта, предварительно смешанной с сухими солями (нитратами) вносимых компонентов. Почвенные и растительные образцы отбирали в трехкратной повторности.

Вегетационный опыт по изучению накопления тяжелых металлов различными органами растений проводили с использованием вышеперечисленных культур с моделированием различных уровней содержания меди и цинка.

Схема вегетационного опыта:

Дозы изучаемых компонентов при моноэлементном внесении:

1. Контроль – без внесения тяжелых металлов

	Cu	Ni	Zn
2.	12,5 мг/кг	12,5 мг/кг	50 мг/кг
3.	25 мг/кг	25 мг/кг	100 мг/кг
4.	55 мг/кг	55 мг/кг	200 мг/кг

Дозы изучаемых компонентов при полиэлементном внесении меди и цинка:

Cu + Zn

1. 12,5 мг/кг + 50 мг/кг

2. 55 мг/кг + 200 мг/кг

Дозы изучаемых компонентов при полиэлементном внесении никеля и цинка:

Ni + Zn

1. 12,5 мг/кг + 50 мг/кг

2. 55 мг/кг + 200 мг/кг

Содержание подвижных форм тяжелых металлов в почве определяли полярографическим методом в ацетат-аммонийных почвенных вытяжках рН 4,8. Для определения концентраций исследуемых катионов аликвоту анализируемого раствора выпаривали, сухой остаток растворяли в 1М азотной кислоте, в зависимости от концентрации вносимого загрязнителя отбирали исследуемый раствор и доводили объем до 5 мл раствором азотной кислоты. На азотнокислом фоне медь восстанавливается с потенциалом пика – 0,25В, никель – 1,05В. Для полярографического определения цинка в анализируемый раствор добавляли аммиачный раствор до рН 5,2. На аммонийно-нитратном фоне цинк восстанавливается на полярограмме с пиком – 1,1В (относительно донной ртути).

### Результаты и их обсуждение

Поглощение отдельных металлов почвами из раствора происходит с неодинаковой интенсивностью [4, 5]. Основная причина этого явления – различия в способности катионов металлов к комплексообразованию, специфической адсорбции и образованию нерастворимых соединений. Так, после загрязнения и промывки почвы содержание меди, цинка и никеля в ацетат-аммонийной вытяжке увеличивалось после внесения минимальной дозы солей в 1,7; 9,4; 7,5 раза соответственно. При увеличении вносимых доз в два раза отмечалось понижение поглощения катионов по сравнению с первым внесением для меди в 1,6 раза, цинка – в 1,9 раза, никеля в 2 раза.

При отдельном внесении токсикантов в почву в больших дозах содержание меди, цинка и никеля в ацетат-аммонийной вытяжке возросло по сравнению с контролем в 3,8; 13,9 и 16,5 раза соответственно. Это, по всей видимости, связано с характером поглощения катионов металлов почвенно-поглощающим комплексом. В данных интервалах концентраций уменьшается накопительная способность почвы по отношению к тяжелым металлам по мере увеличения их содержания в жидкой фазе. Очевидно, что такое возрастание концентраций металлов в почве может быть связано с явлением ионообменной адсорбции – связи ионов металлов на местах с меньшим сродством к тяжелым металлам, так как в системе уменьшается количество мест, селективно адсорбирующих их.

Как отмечалось многими исследователями [6, 7], содержание тяжелых металлов в ассимиляционных органах растений во многом зависит от их концентрации в почве. В действительности, анализ полученных данных указывает, что вынос микроэлементов растениями обусловлен многими причинами: запасом подвижных форм микроэлементов, кислотно-основным состоянием почвы и состоянием растения, связанного в первую очередь с общими условиями их развития. Поэтому роль растений в аккумуляции микроэлементов может быть различна и даже противоположна на одинаковых почвах.

В таблице 3 представлены результаты исследований по накоплению листьями, стеблями и цветами лекарственных растений катионов тяжелых металлов.

При поглощении меди листьями различных растений выявлена наибольшая корреляционная зависимость между ее содержанием и содержанием в почвенной ацетат-аммонийной вытяжке: для растений коэффициенты корреляции  $R$  составили: для календулы 0,78; череды – 0,55; ромашки – 0,49; пастушьей сумки – 0,51. Наибольшее значение данного коэффициента выявлено для календулы и по отношению к цинку, а степень накопления никеля для данной культуры невелика ( $R=0,14$ ).

При внесении небольших доз растворимых солей меди, цинка и никеля в почву наблюдалось снижение поступления данных элементов во все исследуемые органы растений. Так отмечалось понижение содержания меди в листьях череды, ромашки, пастушьей сумки по сравнению с контролем в 1,33; 1,5 и 1,68 раза соответственно; зафиксировано снижение поступления цинка и никеля в листья. Наибольшее снижение цинка отмечалось для ромашки и пастушьей сумки – в 1,1 раза по сравнению с контролем; в 1,5 раза меньше никеля поступило в листья календулы.

Изучая накопление исследуемых катионов различными органами растений, следует отметить, что наибольшие коэффициенты корреляции выявлены между содержанием в стеблях и ацетат-аммонийной вытяжке по отношению к меди для календулы ( $R=0,91$ ), по отношению к никелю – для череды ( $R=0,88$ ), по отношению к цинку – для календулы ( $R=0,54$ ). Больше сродство генеративных органов к накоплению тяжелых металлов проявили череда по отношению к никелю ( $R=0,85$ ); календула, череда и ромашка по отношению к цинку ( $R=0,80$ ; 0,60; 0,59) соответственно.

В таблице 4 рассматривается содержание тяжелых металлов в листьях растений при внесении различных загрязнителей: меди совместно с цинком; цинк совместно с никелем.

В интервале минимально вносимых концентраций меди и цинка содержание меди в исследуемых растениях характеризуется тенденцией уменьшения данного элемента в листьях, лишь для календулы содержание меди увеличилось в 1,5 раза по сравнению с контролем.

Таблица 3

Содержание тяжелых металлов (мг/кг) в растениях при внесении в почву различных концентраций солей

растения	Катионы тяжелых металлов											
	листья				стебли				цветы			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
медь												
I	2,42	2,47	3,34	4,16	1,76	1,86	1,92	2,15	2,13	2,04	2,67	3,13
II	8,63	6,45	7,15	9,28	6,25	4,98	5,56	6,48	7,45	5,75	6,34	7,68
III	5,61	3,72	4,78	6,14	3,38	2,04	2,84	3,64	4,44	2,98	3,86	4,94
IV	3,76	2,23	3,37	4,43	2,27	1,32	2,07	2,63	3,08	1,73	2,64	3,52
цинк												
I	30,12	36,43	42,34	47,37	18,92	18,02	20,42	24,91	28,09	32,36	33,57	45,16
II	25,21	24,83	27,32	30,62	14,82	14,25	17,56	15,61	20,21	19,52	21,45	23,82
III	36,72	34,82	40,56	44,82	21,09	19,87	25,45	22,98	28,41	27,31	31,49	35,13
IV	43,21	39,84	43,62	47,53	24,17	22,87	27,14	24,21	33,65	31,31	33,84	37,16
никель												
I	0,36	0,24	0,30	0,36	0,22	0,1	0,1	0,28	0,30	0,18	0,36	0,42
II	1,92	1,72	2,14	2,43	0,96	0,94	0,94	1,33	0,98	1,41	1,52	1,88
III	0,75	0,65	0,75	0,85	0,42	0,36	0,36	0,49	0,53	0,31	0,57	0,63
IV	0,96	0,85	1,13	1,34	0,57	0,21	0,21	0,79	0,77	0,51	0,93	1,12

Примечание: I - календула; II - череда; III - ромашка; IV - пастушья сумка;

1 - контроль;

2 - 12,5 мг/кг для меди и никеля, 50 мг/кг - для цинка

3 - 25 мг/кг для меди и никеля; 100 мг/кг - для цинка;

4 - 55 мг/кг для меди и никеля; 200 мг/кг - для цинка

Таблица 4

## Содержание тяжелых металлов (мг/кг) в листьях лекарственных растений

растение	содержание металлов в контроле	Вносимые загрязнители			
		медь совместно с цинком		цинк совместно с никелем	
		1	2	3	4
Содержание меди					
I	2,42	2,25	3,44	1,95	1,39
II	8,63	5,76	7,54	6,54	4,98
III	5,61	3,26	4,97	4,38	3,18
IV	3,76	2,01	3,75	2,94	1,97
Содержание цинка					
I	30,12	47,72	90,95	58,43	83,37
II	25,21	31,78	57,26	38,24	55,73
III	36,72	43,87	83,37	54,68	79,78
IV	43,21	51,76	90,76	60,56	85,55
Содержание никеля					
I	0,36	0,26	0,32	0,21	0,25
II	1,92	1,48	1,69	1,54	1,68
III	0,75	0,52	0,67	0,59	1,06
IV	0,96	0,72	0,84	0,76	0,93

Примечание: I – календула; II – череда; III – ромашка; IV – пастушья сумка; I – контроль; 2 – 12,5 для меди и никеля, 50 – для цинка; 3 – 25 для меди и никеля; 100 – для цинка; 4 – 55 мг/кг для меди и никеля; 200 – для цинка.

При совместном внесении никеля и цинка отмечается значительное снижение содержания цинка в лекарственных растениях. Содержание цинка в листьях лекарственных растений при совместном внесении меди и цинка в выбранном интервале концентраций увеличилось по сравнению с контролем. Такая же закономерность отмечается для цинка, если вносимыми загрязнителями являлись цинк совместно с никелем. По-видимому, такая определенная тенденция связана с тем, что поглощение цинка почвой в присутствии меди и никеля резко уменьшалось.

Содержание никеля в листьях при совместном внесении меди и цинка, цинка и никеля уменьшалось по сравнению с контролем. Таким образом, наблюдается антагонизм цинка по отношению к меди и никелю, диагностируемый по содержанию цинка в листьях растений.

Характер взаимодействия элементов, отражающийся на содержании их в проводящих и генеративных органах, иллюстрируется таблицами 5 и 6.

При совместном внесении солей меди и цинка в различных дозах в стеблях и цветах исследуемых растений отмечается следующая закономерность взаимодействия элементов на почвенном и корневом барьере: концентрации меди и никеля в лекарственных растениях имеют тенденцию к уменьшению или практически не изменяются, оставаясь на уровне контроля. Цинк во всех определяемых проводящих и генеративных частях лекарственных растений возрастает примерно в два раза. При данных условиях в стеблях и цветах календулы цинк увеличивался в 2,3-2,4 раза.

Взаимодействие тяжелых металлов в некоторых органах растений при внесении солей никеля и цинка в различных дозах показало, что содержание цинка в стеблях и цветах носит антагонистический характер по отношению к меди и никелю, его концентрация составила в среднем 24,89 мг/кг при малых концентрациях вносимых цинка и никеля и 37,59 мг/кг – при больших дозах. Концентрации меди и никеля в стеблях растений практически не изменялись по сравнению с контролем.

Накопление меди при совместном внесении солей цинка и никеля снижалось для всех видов исследуемых растений, содержание никеля при внесении данных загрязнителей в высоких дозах оставалось на уровне контроля.

Таблица 5

Содержание тяжелых металлов (мг/кг) в некоторых органах растений при внесении солей меди и цинка в различных дозах

Доза ТМ	стебли			цветы		
	медь	цинк	никель	медь	цинк	никель
календула						
1	1,76	18,92	0,22	2,13	28,09	0,30
2	1,73	25,42	0,20	1,51	41,42	0,26
3	1,63	43,84	0,18	2,79	66,38	0,21
череда						
1	6,25	14,82	0,96	7,45	20,21	0,98
2	4,58	19,52	0,85	4,14	24,96	0,85
3	5,12	28,25	0,84	6,76	35,02	0,69
ромашка						
1	3,38	21,09	0,42	4,44	28,41	0,53
2	1,77	27,42	0,38	2,15	35,21	0,44
3	2,72	40,67	0,37	4,37	50,94	0,37
пастушья сумка						
1	2,27	24,17	0,57	3,08	33,65	0,77
2	1,16	31,12	0,51	1,23	41,11	0,68
3	1,96	42,37	0,51	3,17	54,96	0,54

Примечание: 1- контроль; 2 – 12,5 мг/кг медь; 50 мг/кг – цинк; 3- 3-55 мг/кг медь; 200 мг/кг – цинк

Таблица 6

Содержание тяжелых металлов (мг/кг) в некоторых органах растений при внесении солей никеля и цинка в различных дозах

Доза ТМ	стебли			цветы		
	медь	цинк	никель	медь	цинк	никель
календула						
1	1,76	18,92	0,22	2,13	28,09	0,30
2	1,54	23,97	0,72	1,66	30,11	0,12
3	1,13	41,85	0,25	1,84	64,13	0,31
череда						
1	6,25	14,82	0,96	7,45	20,21	0,698
2	5,34	18,95	0,68	6,12	16,79	1,07
3	3,59	26,85	1,22	4,96	33,57	1,41
ромашка						
1	3,38	21,09	0,42	4,44	28,41	0,53
2	2,73	26,43	0,24	3,37	23,21	0,22
3	1,92	39,53	0,38	3,72	48,78	0,48
пастушья сумка						
1	2,27	24,17	0,57	3,08	33,65	0,77
2	1,94	30,19	0,19	2,34	29,12	0,33
3	1,29	42,13	0,67	2,61	53,14	0,83

Примечание: 1 – контроль; 2 – 12,5 мг/кг никель; 50 мг/кг – цинк; 3 – 3-55 мг/кг никель; 200 мг/кг – цинк

Очевидно, растениям, развивающимся на почвах, более обедненных микроэлементами, необходима большая активность в поглощении их из почвы. В этих случаях происходит относительное обогащение растений, произрастающих на песчаных почвах по сравнению с содержанием элементов непосредственно в почвах.

## Выводы

Полученные результаты согласуются с проведенными исследованиями в области изучения общей и специфической сорбции элементов дерново-подзолистыми почвами. Используемые данные по адсорбции тяжелых металлов исследуемыми почвами и полевые опыты позволяют подобрать оптимальные дозы внесения микроудобрений в почву для улучшения питания растений микроэлементами и улучшения эффективных приемов, повышающих уровень и качество почвы. Взаимовлияние тяжелых металлов, диагностируемых по содержанию последних в органах растений, является следствием взаимодействия элементов на почвенном и корневом барьерах.

Под влиянием микроэлементов и других факторов происходят изменения в физиолого-биохимических реакциях.

Повышается уровень белкового обмена, что способствует быстрому превращению запасных веществ и синтезу каталитических белков, повышению энергии роста.

Склонность растений к загрязнению тяжелыми металлами определялась как и биологическими особенностями растений, так и составом загрязнителей. Происходит переход тяжелых элементов не просто за счет увеличения их содержания в почве, а за счет дисбаланса, возникающего в загрязненной системе почва – растения.

В области низких концентраций идет интенсивное поглощение исследуемых элементов почвой, процесс характеризуется большими коэффициентами распределения и поэтому в растения переходит наименьшее количества металлов.

Изученные закономерности перехода тяжелых металлов в системе почва-растение могут быть использованы при выращивании лекарственных растений в условиях интродукции в соответствии с государственной народно-хозяйственной программой «Развития сырьевой базы и переработки лекарственных и пряно-ароматических растений на 2005-2010 г.г.» – программой «Фитопрепараты».

**Abstract.** The paper presents the regularities of the distribution of ions of copper, nickel and zinc in soil and their accumulation by herbs. It also shows that the interaction of the heavy metals ions determined by their content in organs of plants is the consequence of the interaction of elements on soil and root barriers. The experimental facts can be used in growing herbs.

## Литература

1. Добровольский В.В. Биосферные циклы тяжелых металлов и регуляторная роль почвы // Почвоведение. 1997. №4. С. 431–441.
2. Шильников А.И., Никифорова М.В., Овчаренко М.М. Миграция тяжелых металлов из корнеобитаемого слоя дерново-подзолистых пахотных почв // Агрохимия. 1997. № 8. С. 56-60.
3. Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионнообменные равновесия в многокомпонентных системах. – Мн: 1988. – 358 с.
4. Хаданович А.В., Пролесковский Ю.А., Свириденко В.Г. Особенности сорбции следов тяжелых металлов дерново-подзолистыми почвами // Сб. ст. Свиридовские чтения – Минск, 2004. – Вып. 1. – С. 131–136.
5. В.Г. Свириденко, А.В. Хаданович Особенности сорбции меди дерново-подзолистой почвой в присутствии цинка // Межд. научн. конфер. – Брест: «Выдавецтва Акадэмія», С. 68
6. К.Д. Чубанов, Н.М. Арабей, К.К. Кирковский, Н.И. Пикулик. Аккумуляция свинца, цинка и кадмия в зеленых насаждениях г. Минска // Природные ресурсы №4 2000, с. 68-75.
7. Лукашев К.И., Петухова Н.Н. Химические элементы в почвах. – Минск: Наука и техника, 1970. – 230 с.