

В. Л. Самохвалова

**ПРИМЕНЕНИЕ АНТИДОТОВ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ
СИСТЕМЫ ПОЧВА – РАСТЕНИЕ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Сообщение 4. Использование агромелиоративных приёмов для снижения токсичности тяжёлых металлов (результаты 1-го этапа исследований)

В. Л. Самохвалова

*Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії
ім. О. Н. Соколовського»*

**ЗАСТОСУВАННЯ АНТИДОТІВ ПРИ ЗАБРУДНЕННІ СИСТЕМИ ҐРУНТ – РОСЛИНА
ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ**

Повідомлення 4. Використання агромеліоративних прийомів для зниження токсичності важких металів (результати 1-го етапу досліджень)

Представлені результати дослідження впливу використання різних меліорантів (вапно, цеоліт природний та штучний, гіпс, мінеральні добрива) та способів їх внесення на рухомість важких металів (ВМ) у чорноземі звичайному з надмірно небезпечним рівнем забруднення, транслокацією їх у рослини та продуктивність культур агроценозу. Надано аналіз стану вивченості питання в Україні. Запропоновано у кризових зонах і зонах константної дії фактора забруднення ВМ для збільшення ефективності мінеральних добрив та зниження токсичності ВМ внесення мінеральних добрив сумісно з меліорантами локальним способом. Підкреслюється необхідність проведення моніторингових досліджень у техногенних зонах.

Ключові слова: забруднення, важкі метали, детоксикація, агромеліоративні засоби, токсичність, локальний спосіб.

V. L. Samokhvalova

*National Scientific Center «Institute for Soil Science and Agrochemistry Research
named after O. N. Sokolovsky»*

**APPLICATION OF ANTIPOISONING BY HEAVY METALS
POLLUTION OF SOIL – PLANT SYSTEM**

The message 4. The agro ameliorative receptions using for decrease of heavy metals toxicity (results of researches 1-st stage)

Results of researches on influence of various ameliorative (lime, zeolite natural and artificial, gypsum, mineral fertilizers) use and ways of their entering on heavy metals mobility (HM) in chernozem ordinary with extremely dangerous level of pollution, their translocation and efficiency of agrigenosis cultures are submitted. The analysis of a question scrutiny level in Ukraine is given. Entering of mineral fertilizers together with ameliorative a local way is offered in crisis zones and zones of constant action of the pollution HM factor for increase of efficiency of mineral fertilizers and decrease of HM toxicity. Necessity of monitoring researches realization in polluted zones is emphasized.

Key words: pollution, heavy metals, decontamination, agro ameliorative ways, toxicity, and a local way of entering.

Актуальність охорони ґрунтів від техногенного забруднення в Україні обозначена в ряду робіт (Плішко, Майстренко, 1985 і др.). Аналіз інформації по вопросу детоксикації свідечує про те, що в Україні розвиваються три напрямки по обозначеній проблемі: захист рослин від надлишку важких металів (ТМ), використання різних меліорантів, що мають детоксикаційний ефект, і розробка нових методів, підходів і принципів удосконалення раціонального землекористування і охорони земель в умовах існування різних форм власності. Так, при розгляді питання захисту рослин від ТМ (Васильєв, Шкарєдний, Глушенко, 1998) вивчали їх вміст на ділянках стаціонарних експериментів, заснованих 20 років тому в різних агроґрунтових районах зони свеклозасів в Лесостепі України. Встановлено, що з мікроелементів і ТМ в ґрунті найбільше вмістує Sr і менше всього Cd. Внесення високих доз аміачної селітри, суперфосфату і калійної солі значно підвищує вміст в ґрунті Sr, Pb і майже не впливає на Cd. Зниження забруднення ґрунтів і рослин можна досягти шляхом зменшення доз мінеральних добрив і внесення органічних в вигляді соломи і сидератів. Зменшенню доступності для рослин токсичних елементів сприяє внесення органічних і фосфорних добрив,

фиксирующих их в необменном состоянии и удаляющих их из биологического круговорота, а также известкование кислых почв. Внесение органических и минеральных удобрений в севооборот под сахарную свёклу без нарушения технологии внесения и хранения удобрений содействует повышению содержания ТМ и микроэлементов в почвах до некоторого вполне безопасного уровня и не ведет к загрязнению сельскохозяйственной продукции, при этом увеличивается её производство.

Использование азотфиксирующей активности почвы и роль мелиорантов в снижении токсического действия ТМ рассматривалось в работе украинских исследователей «Азотфиксирующая активность почвы и роль мелиорантов в снижении токсического действия тяжелых металлов» (1999). В опытах изучено влияние ТМ Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} на потенциальную азотфиксирующую активность серой оподзоленной почвы. Установлено, что увеличение ТМ в почве до 10 и 20 значений ПДК приводит к снижению активности азотфиксации соответственно в 2 и 6 раз, а все исследуемые мелиоранты уменьшают негативное влияние ТМ и с выявленными протекторными свойствами могут быть расположены в следующем порядке: цеолит > биогумус > гипс > стрептомицетом.

Влияние цеолитов (клиноптилолита) Сокирницкого месторождения в Закарпатье на физические свойства бурозёмно-подзолистой почвы изучали при внесении порошкообразных цеолитов в дозах 5 и 10 т/га в среднесуглинистую почву (Горбач М., Горбач Е., 1998). Цеолиты способствовали заметному снижению плотности почвы во всём корнеобитаемом слое 0–80 см. Объёмная масса почвы в пахотном горизонте 0–20 см уменьшалась на 0,06–0,14 г/см³, а в корнеобитаемой зоне (0–80 см) – на 0,19–0,20 г/см³. Увеличилось количество почвенных частиц размером меньше 10 мм в слое 0–20 см на 9,7–13,1 %, возросла противозерозионная стойкость наиболее ценных в агрономическом плане частиц размером 0,25–10,0 мм в слое 0–20 см на 9,9–10,5 %, а в слое 20–40 см – на 11,9–13,1 % в сравнении с показателями до закладки опыта. В этой связи рекомендуется внесение цеолитов в сочетании с органическими удобрениями раз в 5 лет.

Новые концептуальные подходы по рациональному использованию земель, консервации деградированных и малопродуктивных пахотных земель Украины были представлены в работе «Консервация деградированных и малопродуктивных орных земель Украины» (Новаковский, Канаш, Леоненко, 2000) и материалах международной конференции (Материалы ..., 2003). Исходя из того что земельный фонд Украины подвержен влиянию антропогенной нагрузки, что приводит к распространению процессов деградации, улучшение экологической ситуации представляется в снижении распаханности территории и соответственно увеличении площади природных кормовых угодий, лесных насаждений, угодий, которые функционируют как естественные аналоги при минимизированном антропогенном влиянии. В составе пахотных земель следует оставлять только пахотно-пригодные, целесообразность чего базируется на экологических и экономических факторах. Одно из основных направлений оптимизации природопользования – консервация деградированных и малопродуктивных земель. Разработаны научные подходы и критерии определения необходимости консервации таких земель и установлены их площади в разрезе природно-сельскохозяйственных регионов и административных областей. Перспективным является разработка проблемных вопросов эколого-экономического и сельскохозяйственного районирования почв, системы государственных стандартов и норм рационального использования, охраны почв сельскохозяйственного назначения.

В ННЦ ИПА им. А.Н. Соколовского УААН разработка вопросов, связанных с проблемой детоксикации почв, началась с конца 80-х гг. XX в. (Головина, Лысенко, 1987, 1989; Фатеев, 1993). Исследования, проведенные лабораторией охраны почв от техногенных загрязнений под руководством доктора сельскохозяйственных наук А. И. Фатеева, по снижению содержания токсичных элементов в возделываемых культурах и на пастбищах зон загрязнения Змиевской ГРЭС, Балаклеевского цементно-шиферного комбината (наиболее весомые центры эмиссии техногенных токсичных элементов Харьковской обл.) свидетельствуют о том, что органическое вещество навоза заметно снижает содержание в почве Cd , Ni , Co , содержание Cu , Zn изменялось незначительно, а содержание Cr и Pb увеличивалось. Однако при дозах навоза более 60 т/га на чернозёмных почвах увеличивается подвижность Zn в 3 раза. Известь и фосфорсодержащие соединения, снижая поступ-

ление в растения металлов-токсикантов, блокируют поступление необходимых растению элементов-метаболитов (*Cu, Zn, Mn*), образуя их дефицит. Установлено, что мел в дозе 3 т/га снижает содержание *Zn, Cd, Ni, Co, Cu, Cr*. Увеличение дозы до 6 т/га ведёт к связыванию указанных элементов в малорастворимые соединения и снижает урожай сельскохозяйственных культур, что объясняется дефицитом макро- и микроэлементов, который возникает при избыточном внесении кальцийсодержащих соединений и антагонизмом между Ca^{2+} и K^+ , Ca^{2+} и Zn^{2+} . Мел, как и навоз, усиливает поступление *Zn* в растение в 8,5–10 раз.

Сделан вывод о том, что в каждом конкретном случае для выбора мелиоранта необходимо исходить из специфики загрязнения почвы, учитывая, что использование извести более эффективно на почвах с кислой реакцией, на высокобуферных почвах повышение *pH* более 7,5 способствует образованию ионов $Cr_2O_4^{2-}$, которые очень подвижны, мало сорбируются и являются токсичными. Разработаны рекомендации по охране почвенных, растительных ресурсов от техногенного загрязнения ТМ.

Известно, что почва, как природное тело, обладает способностью к самоочищению. Вещества антропогенного происхождения со временем разрушаются и разлагаются. При слабом или незначительном уровне загрязнения ТМ почва способна переводить их в малоактивную форму, обезопасив тем самым существование почвенной микробиоты и выращивание сельскохозяйственных культур. Однако защитные свойства почв ограничены (Алексеев, 1987; Минеев, 1988; Kabata, Kiekens, Wiacek, 1986). Поэтому необходимы дополнительные приёмы для инактивации ТМ, уменьшения их действия на живые организмы в целом, снижения их содержания в растениях. Задача состоит в том, чтобы максимально учесть свойства почвы как «природного тела» по В. В. Докучаеву, которое в условиях техногенного загрязнения преобразовано, познать поведение этого природного тела в специфически разнообразных условиях, акцентируя внимание на том, чтобы найти способы наилучшей мобилизации почвенного потенциала. Оптимальным подходом при экологических нагрузках следует считать всесторонний анализ природной среды (Израэль, 1984). Однако реализовать такой анализ из-за его сложности в настоящее время не представляется возможным, так как предотвращение вынесения вместе с продукцией агроценозов веществ-загрязнителей представляет собой сложную проблему, обусловленную специфическими свойствами отдельных загрязнителей и их аддитивным эффектом. Различные растения по-разному поглощают загрязняющие вещества из почвы, но при значительном загрязнении действует правило: «д о з а – э ф ф е к т» (Tiller, 1989).

В комплексе мероприятий по снижению и предотвращению загрязнения почв ТМ используются различные способы, направленные на инактивацию их токсичности. Мелиоративные способы включают: использование гипса, извести, фосфатов, цеолитов, ионообменных смол, органических удобрений и др. Проблемным является связывание поллютантов стойких в широком диапазоне *pH* и окислительно-восстановительных условий почвы (Перельман, 1979), находящихся в анионной форме (Челищев, Бернштейн, 1987).

Учитывая необходимость использования мелиоративных приёмов защиты почвы в условиях константного действия фактора загрязнения системы почва – растение ТМ и недостаточную их изученность, поставлена задача изучения инактивирующего действия загрязняющих веществ мелиорантов в условиях техногенного загрязнения черноземной почвы и влияния мелиорантов на урожай культур. По нашему мнению, природоохранное значение применения мелиорантов необходимо связывать с их способностью восстанавливать естественное состояние как почвенной системы в целом, так и её составных частей в связи с выполнением почвой важнейших функций в экосистеме.

Цель нашего исследования – изучение применения извести и цеолита (природный, искусственный), гипса и минеральных удобрений как приемов снижения негативного влияния ТМ на высокобуферные почвы. Стационарные опыты проводились в опытном хозяйстве «Коммунар» ИПА им. А. Н. Соколовского УААН, расположенном на юго-западе от г. Харькова. Исследования проводились в течение 1993–1996 гг. в микрополе-вом опыте на чернозёме обыкновенном среднегумусном на лёссах Донецкой области.

Для закладки этого опыта почва была отобрана в 1-километровой зоне от условного центра выбросов в юго-западном направлении от завода «Укрцинк» (г. Константиновка

Донецкой обл.). Объект исследований характеризуется следующими агрохимическими и физико-химическими свойствами: валовое содержание гумуса – 5,3 %, N – 0,27 %, P – 0,13 %, K – 2,3 %, содержание подвижных форм питательных веществ: N – 5,89; P – 9,6; K – 14,6 мг/100 г почвы, $pH_{\text{водн.}}$ – 7,2; состав обменных катионов: Ca^{2+} – 34,2; Mg^{2+} – 8,9; Na^+ – 1; K^+ – 0,9 мг-экв/100 г почвы. Содержание частиц < 0,001 – 40,3 %; < 0,01 – 62,8 %. Содержание ТМ в чернозёме обыкновенном, извлекаемое 1 н HCl , составило (мг/кг): Zn – 1250, Cd – 6,3, Ni – 15, Fe – 685, Co – 5,5, Mn – 800, Pb – 2100, Cu – 275, Cr – 14; извлекаемое аммонийно-ацетатным буферным раствором – 625; 46,5; 3; 5; Co – вне пределов обнаружения; 69; 850; 30; 2,5 мг/кг почвы. Фоновая почва (условно чистая) была отобрана в 12 км от источника загрязнения с содержанием ТМ, извлекаемых 1 н HCl (мг/кг): Zn – 22,5; Cd – 0,5; Ni – 15; Co – 6,5; Fe – 525; Mn – 270; Pb – 17; Cu – 5,7; Cr – 10; извлекаемых аммонийно-ацетатным буферным раствором с pH 4,8 соответственно: 1,6; 0,4; 0,1; Co – вне пределов обнаружения; 2,5; 9; 4,5; 0,5; 5 мг/кг почвы.

Для техногенно загрязнённого чернозёма обыкновенного суммарный показатель загрязнения (Zc) почвы ТМ следующий: Zc (1 н HCl) = 643 (8); Zc (буферн. раствор) = 2478,5 (6), что соответствует чрезвычайно опасной категории загрязнения.

Для закладки микрополевого опыта использовали сосуды без дна (250×250×400). Схема опыта включала 14 вариантов в трёхкратной повторности. В качестве фона использовалась техногенно загрязнённая почва. Вносились различные детоксиканты: гипс (расчет дозы проводился по кальцию извести), известь (расчётная доза 10 т/га), цеолиты (природный, искусственный из расчета 10 т/га) на двух различных фонах применения минеральных удобрений (локальное и разбросное внесение) из расчёта по 60 кг/га N , P_2O_5 и K_2O .

Тестовыми культурами были: кукуруза (*Zea mays*), горох (*Pisum sativum var. commune*), овёс (*Avena sativa L.*). Растительные и почвенные образцы отбирали в начале и конце вегетационного периода. Отбор почвы проводили на глубине 0–20 см.

Полученные данные позволяют выделить несколько направлений влияния изучаемых мелиорантов на показатели почв в условиях их загрязнения ТМ. Главное из них – влияние на pH почвы (действие в основном извести на замещение ионов водорода и алюминия ионами кальция и магния, в результате происходит снижение всех видов кислотности и увеличивается степень насыщенности почв основаниями. Характер проявления этих процессов в почвах определяется их буферными свойствами).

Полученные результаты исследований (за три года наблюдений) свидетельствуют о том, что содержание металлов загрязнителей в системе почва – растение зависит от характера протекания физико-химических процессов в почве. Поскольку известно, что почвы имеют смешанный тип обмена ионов, то ТМ в одной и той же почве содержатся в разных формах, представляются их суммой (металлы могут нести положительный заряд, выступать как катион или анион, могут являться анионами хромовой, молибденовой кислот; как амфотерные элементы, в зависимости от pH почвы могут быть заряжены и положительно и отрицательно; содержаться в почве в виде нейтральных форм (Алексеев, 1987). Поэтому, оказывая влияние на почвенный поглощающий комплекс путём использования различных мелиорантов, направленных на снижение подвижности металлов, нельзя достичь положительного эффекта в отношении всех металлов загрязнителей и их форм, присутствующих в почве.

Общая закономерность для чернозёма обыкновенного – незначительное снижение содержания подвижных форм ТМ при внесении клиноптилолита. Это объясняется способностью цеолитов обменивать свои катионы Ca^{2+} , Na^+ на катионы ТМ, а также тем, что ионный обмен на цеолитах носит иной характер, в отличие от ионного обмена на бентонитах и почвах, которые имеют мицеллярный характер. Цеолиты способны удерживать химические элементы в почве, уменьшать их выщелачивание. Путём десорбции микроэлементов цеолиты «дозируют» их поступление в почвенный раствор. Следовательно, применение извести и клиноптилолита должно характеризоваться значительной эффективностью при совместном использовании для инактивации ТМ в системе почва – растение и для улучшения питательных режимов почв после загрязнения.

Проведенные нами исследования по изучению мобильности ТМ в почве под влиянием как отдельных мелиорантов, так и их сочетания с минеральными удобрениями

показали, что подвижность отдельных элементов зависит не только от *pH*, содержания кальция, фосфора и органического вещества в почве, но и от совместного действия мелиорантов и минеральных удобрений. Следует отметить, что при совместном внесении только мелиорантов, как указывает Л. П. Головина (1989), прослеживается снижение подвижности большой ассоциации металлов в техногенно загрязненных почвах района Змиевской ГРЭС.

При растворении металла нельзя игнорировать и присутствием конкурирующих ионов других металлов. Геохимический антагонизм между металлами возникает в связи с их способностью находиться в одних и тех же позициях кристаллических структур и через сходство их металлоорганических соединений (Ильин, 1991). Антагонистические эффекты в наших исследованиях возникают между *Ni* и *Cu*, *Zn*, *Fe*; *Cr* и *Mn*, *Cu*; *Pb* и *Zn*; *Co* и *Mn*, *Fe*; *Cd* и *Cu*; *Mn* и *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn* и др. (Богачева, 1996), поскольку механизм поглощения этих металлов один и тот же и, вследствие взаимной конкуренции, каждый из них может ингибировать поглощение другого. Такое явление имеет место, когда нарушается природное равновесие, которое устанавливается между элементами. В данном случае техногенное влияние на почвенно-поглощающий комплекс *Pb*, *Cd*, *Ni*, *Cr*, содержание которых превышает их фоновый уровень, вероятно, способствует смещению природного равновесия химических элементов в черноземных почвах.

Применительно к транслокации ТМ важным показателем потенциальной их доступности для растений является количество и соотношение их подвижных форм в почве. В целом растения легко поглощают элементы, находящиеся в почвенном растворе, т. е. растворённые и обменные формы. Динамическим равновесием между почвенными компонентами управляют сложные взаимодействия между разными её фазами и химическими соединениями. Следовательно, механизмы связывания ТМ в почвах должны быть разнообразными (Фатеев, Самохвалова, Мирошниченко, 2000; Фатеев, Самохвалова, 2003).

В наших исследованиях подвижность большинства ТМ в почве при внесении мелиорантов увеличилась (табл. 1): по *Cd* с 38 и 26 до 42 и 35 мг/кг; *Ni* – с 8,2 и 1,25 до 9,0 и 1,7 мг/кг; *Pb* – от 1675 и 575 до 2333 и 858 мг/кг почвы соответственно в 1н *HCl* и 1н *CH₃COONH₄* с *pH* 4,8.

Таблица 1

**Влияние мелиорантов на подвижность ТМ
в техногенно загрязнённом чернозёме обыкновенном района завода «Укрцинк»**

| Варианты опыта | Содержание ТМ в почве, мг/кг почвы | | | | | | | |
|--|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | Cd | Ni | Fe | Mn | Pb | Cu | Cr | Zn |
| Контроль | 1,5 | 10,2 | 850 | 267 | 51,7 | 12,0 | 3,5 | 700 |
| | 0,7 | 0,92 | 1,75 | 24,2 | 14,3 | 0,55 | 0,75 | 116 |
| Загрязнённая почва-фон | 38,7 | 9,3 | 3300 | 983 | 2233 | 507 | 4,7 | 34500 |
| | 28,3 | 2,58 | 22,8 | 58,6 | 907 | 125 | 0,93 | 3333 |
| Фон + CaSO ₄ × 2H ₂ O | 42,2 | 9,0 | 2000 | 816 | 1667 | 422 | 5,5 | 39000 |
| | 22,7 | 2,3 | 1,70 | 71,0 | 1140 | 127 | 0,75 | 3833 |
| Фон + CaCO ₃ | 41,6 | 9,2 | 1543 | 750 | 1717 | 460 | 5,7 | 36667 |
| | 21,8 | 2,3 | 16,3 | 88,3 | 1220 | 129 | 0,75 | 4500 |
| Фон + цеолит (хим.) | 43,8 | 9,5 | 1933 | 950 | 1867 | 433 | 5,7 | 39666 |
| | 23,8 | 2,3 | 19,0 | 125 | 1220 | 124 | 0,92 | 5000 |
| Фон + цеолит (пр.) | 41,8 | 8,5 | 1867 | 783 | 1833 | 417 | 5,3 | 40333 |
| | 24,7 | 2,08 | 16,8 | 91,3 | 1047 | 117 | 0,75 | 4667 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + CaSO ₄ × 2H ₂ O | 43,3 | 8,83 | 1400 | 680 | 2600 | 418 | 5,17 | 39000 |
| | 42,0 | 1,83 | 12,2 | 63,7 | 1267 | 104 | 0,75 | 5167 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + CaSO ₄ × 2H ₂ O _{лок} | 44,0 | 9,67 | 1700 | 775 | 2400 | 428 | 4,17 | 38333 |
| | 41,2 | 1,66 | 9,33 | 70,0 | 1067 | 91 | 0,92 | 4833 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + CaCO ₃ | 44,0 | 9,0 | 1417 | 783 | 2333 | 380 | 4,17 | 39333 |
| | 40,5 | 1,5 | 10,0 | 68,0 | 1133 | 85 | 0,92 | 4333 |

| Варианты опыта | Содержание ТМ в почве, мг/кг почвы | | | | | | | |
|---|------------------------------------|-------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|--------------|
| | Cd | Ni | Fe | Mn | Pb | Cu | Cr | Zn |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + CaCO ₃ лок | <u>46,0</u> | <u>8,83</u> | <u>1583</u> | <u>752</u> | <u>2666</u> | <u>412</u> | <u>3,16</u> | <u>40333</u> |
| | 41,2 | 1,58 | 11,3 | 72,0 | 1200 | 98 | 0,92 | 5333 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + цеолит (хим.) | <u>42,3</u> | <u>8,17</u> | <u>1583</u> | <u>690</u> | <u>2200</u> | <u>410</u> | <u>4,17</u> | <u>39666</u> |
| | 37,7 | 1,83 | 11,5 | 73,0 | 1000 | 94 | 1,0 | 4667 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + цеолит (хим.)лок | <u>42,7</u> | <u>11,0</u> | <u>2850</u> | <u>917</u> | <u>2150</u> | <u>493</u> | <u>5,07</u> | <u>33333</u> |
| | 33,0 | 2,92 | 21,8 | 77,0 | 990 | 357 | 1,13 | 3500 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + цеолит (пр.) | <u>43,3</u> | <u>9,17</u> | <u>2917</u> | <u>900</u> | <u>2283</u> | <u>500</u> | <u>4,93</u> | <u>32666</u> |
| | 30,0 | 3,25 | 23,7 | 75,0 | 1080 | 116 | 1,0 | 3583 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + цеолит (пр.)лок | <u>39,3</u> | <u>9,3</u> | <u>2733</u> | <u>917</u> | <u>2433</u> | <u>540</u> | <u>697</u> | <u>35333</u> |
| | 29,3 | 3,17 | 21,8 | 70,0 | 1017 | 136 | 0,93 | 3833 |

Примечание. Числитель – содержание металла в 1н *HCl*; знаменатель – содержание металла в буферном растворе CH_3COONH_4 с *pH* 4,8.

Однако при этом внесение мелиорантов значительно снизило токсичность ТМ и их поступление в растения кукурузы. Очевидно, это можно объяснить тем, что при увеличении *pH* в почве и содержании Ca^{2+} корневая система растений, как отмечает В. Б. Ильин (1991), уменьшает поглощение ТМ (срабатывает барьер корневой системы). В условиях чрезвычайно высокого уровня загрязнения чернозема обыкновенного для связывания ТМ необходимо рекомендовать более высокие нормы вносимых детоксикантов с учетом того, что они способны выполнять свои функции на чернозёмных почвах Украины в условиях комплексного их загрязнения в пределах лишь допустимого изменения физико-химических свойств почвы. Однако, исходя из концепции сокращения общих энергетических затрат в мире, уже невозможно использовать значительные количества мелиорантов на техногенно загрязнённых почвах. Это связано с непосредственными затратами на изготовление, транспортировку и внесение мелиорантов, что также увеличивает стоимость продукции и расширяет круг загрязняющих веществ. Следует учитывать, что мелиоративный эффект, достигнутый при этом, имеет временный характер, поэтому поиск способов защиты растений, почвы и других компонентов окружающей среды следует сконцентрировать, по нашему мнению, на коррекции их свойств в целом или в биологически активные периоды года при сокращении энергетических затрат.

Кроме того, исследования свойств чернозёмов как высокобуферных систем, по мнению С. Ю. Булыгина, Н. В. Байрак, (1991), указывает на то, что одним из направлений поисков может быть коррекция окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) почвы, а также исследования органического вещества почвы, которое может играть важную роль в процессах снижения подвижности металлов в почвенных растворах.

Следующим направлением исследования было изучение действия мелиорантов и их совместного внесения с минеральными удобрениями при разном способе внесения (локально, вразброс) на подвижность металлов-загрязнителей и их поступление в тестовые растения при чрезвычайно опасном уровне загрязнения чернозёма обыкновенного ТМ.

Используемые как мелиоранты кальцийсодержащие соединения – известь и гипс характеризуются разной эффективностью, которая определяется растворимостью и активностью ионов кальция. Гипс обладает наибольшей растворимостью в воде и активностью ионов кальция. Различия по растворимости и активности ионов кальция объясняются образованием в растворах ионных пар или ассоциатов (Возбуцкая, 1968).

Анализ полученных нами данных показал, что низкое содержание или отсутствие в почве особотоксичных металлов *Cd*, *Ni*, *Cr*, *Pb*, извлечённых аммонийно-ацетатным буферным раствором с *pH* 4,8, т. е. легкоподвижных, активных их форм, не может свидетельствовать о снижении их токсичности. Наличие химических элементов, которые переходят в раствор 1н *HCl*, присутствие их в воздухе, а также несбалансированность химических элементов всё же способствовали поступлению и накоплению ТМ в растениях. Использование мелиорантов положительно повлияло на уменьшение поступления токсикантов в

зелёную массу кукурузы. Так, при разбросном внесении гипса снизилось поступление *Pb* – на 61 %, *Cd* – на 39 %, а при локальном способе – на 54 и 44 % соответственно. Внесение извести на 30 % при разбросном и на 57 % при локальном способе уменьшило поступление *Cd*, а также на 40 и 47 % сократило поступление *Pb* в зелёную массу кукурузы. Использование цеолитов в целом было менее эффективным, но поступление *Pb* в растения снижалось на 59 % при разбросном и на 62 % при локальном способе внесения мелиоранта, а поступление *Cd* при этих условиях снизилось на 39 и 27 % относительно фонового варианта. Однако внесенные мелиоранты оказались малоэффективными для снижения поступления *Zn* (в данном случае – загрязнитель) в растения кукурузы, а накопление *Fe*, *Mn*, *Cr* при этом увеличивалось. Положительную роль в уменьшении накопления металлов-токсикантов сыграли мелиоранты при поступлении ТМ в растения гороха и овса (табл. 2), особенно это прослеживается при внесении гипса и извести. Так, на 49 % снизилось поступление *Zn*, на 51 % – *Pb*, на 64 % – *Cd* в вегетативную массу гороха, а в зерно соответственно на 28 % – *Zn*, на 58 % – *Cd* при внесении гипса. При этом поступление *Cd* в зерно снизилось на 88 %, *Pb* – на 72 %, *Ni* – на 38 %. При внесении извести также произошло уменьшение поступления всех перечисленных токсикантов, но несколько меньше снижалось содержание *Zn*. Внесение цеолитов увеличило поступление в растения большинства металлов (за исключением *Zn*, *Mn* и *Pb*), даже при сравнении с необработанной мелиорантами почвой. Следует отметить, что при внесении кальцийсодержащих мелиорантов поступление *Cr* снижается в большей мере, чем на фоне цеолитов. Будучи ионообменниками, цеолиты в состоянии обменно поглотить мобильную часть элементов-загрязнителей, тем самым уменьшить их поток в растения. Сказанное относится к металлам, находящимся в почвенном растворе в виде катионов. Однако не всё в этом вопросе ясно. Остаётся открытым вопрос о влиянии цеолитов на питательный режим почвы. Практическое значение имеют сроки существования цеолитов в загрязнённой почве, так как цеолиты подвержены выветриванию и могут превратиться в другие минералы с иными свойствами поглощения катионов.

В опыте было установлено, что при внесении минеральных удобрений $N_{60}P_{60}K_{60}$ поступление ТМ в растения кукурузы, гороха, овса увеличилось. Создаваемый минеральными удобрениями подкисляющий эффект также усиливает токсическое действие большинства металлов, что способствует снижению урожая сельскохозяйственных культур и ухудшению качества продукции. При этом происходит, вероятно, нарушение сложившегося в процессе эволюции соотношения между элементами питания, что приводит к явлениям антагонизма и синергизма, играющих немаловажную роль в поступлении металлов в растения.

Некоторые особо опасные из них (*Cr*, *Pb*, *Ni*, *Cd*) накапливаются в растениях в больших количествах. Кроме того, использование удобрений – фактор, усиливающий круговорот биофильных элементов в системе почва – микроорганизмы – растения. Как следствие, применение возрастающих доз минеральных и органических удобрений на чернозёмных почвах будет сопровождаться негативным влиянием на почвообразовательные процессы, способствовать загрязнению сопредельных сред.

Следующим направлением нашей работы было изучение влияния мелиорантов на урожай тестовых культур. Исследования свидетельствовали о положительном влиянии мелиорантов на урожай изученных культур. Например, внесенный гипс увеличивал урожайность зелёной массы кукурузы в 7 раз, зерна и соломы гороха, овса – в 4,5 и 2 раза. Внесение извести увеличивало урожай тестовых культур: в 2 раза – кукурузы, в 4 и 3 раза – гороха, в 3 и 2 раза – овса. Цеолиты (химический и природный) увеличивали урожай кукурузы в 1,5 раза, зерна и соломы гороха, овса – в 3 и 2 раза (табл. 3). Немаловажное значение имеет способ внесения мелиорантов и удобрений. В целом вопросы необходимости и целесообразности применения мелиорантов и минеральных удобрений, способов и доз их внесения в условиях техногенного загрязнения почвы ТМ остаются открытыми, требуют дальнейших исследований, разработок. Литературных данных о влиянии минеральных удобрений на подвижность ТМ в почве и поступлении в растения довольно много. Информации о влиянии способов внесения, в частности локализации удобрений и мелиорантов, на транслокацию токсикантов из загрязнённой почвы явно недостаточно.

Влияние мелиорантов и удобрений на снижение токсичности ТМ

| Варианты опыта | Содержание ТМ в растениях, мг/кг сухого вещества | | | | | | | | | | | |
|--|--|-------|------------|-------|------------|------------|-------|------------|-------|--|--|--|
| | Zn | | Cd | | Pb | | Ni | | | | | |
| | Горох | Овёс | Горох | Овёс | Кукуруза | Горох | Овёс | Горох | Овёс | | | |
| | зел. масса | зерно | зел. масса | зерно | зел. масса | зел. масса | зерно | зел. масса | зерно | | | |
| Контроль | 60 | 0,45 | 0,89 | 0,6 | 4,5 | 5,17 | 0 | 1,5 | 2 | | | |
| Загрязнённая почва-фон | 892 | 1,36 | 2,5 | 1,18 | 48,5 | 63,5 | 18 | 4,06 | 5,65 | | | |
| Фон + CaSO ₄ × 2H ₂ O | 452 | 0,15 | 0,89 | 0,5 | 18,7 | 30,9 | 5 | 2,8 | 3,5 | | | |
| Фон + CaCO ₃ | 412 | 0,25 | 1,04 | 0,38 | 33 | 39,6 | 7,5 | 2,25 | 2,5 | | | |
| Фон + цеолит (хим.) | 568 | 0,95 | 7,73 | 0,55 | 30 | 63,3 | 11,5 | 2,5 | 2,5 | | | |
| Фон + цеолит (пр.) | 573 | 1,35 | 5 | 0,4 | 14,9 | 66,2 | 7,5 | 2,5 | 2,75 | | | |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + CaSO ₄ × 2H ₂ O | 563 | 1,05 | 2,24 | 0,6 | 18,6 | 54,8 | 10,5 | 4 | 3 | | | |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + CaSO ₄ × 2H ₂ O _{лок} | 510 | 0,55 | 1,17 | 0,55 | 22,5 | 52,5 | 13 | 2,25 | 2,75 | | | |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + CaCO ₃ | 532 | 0,65 | 1,17 | 0,43 | 27,3 | 43,5 | 16,5 | 3,75 | 3,5 | | | |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + CaCO _{3,лок} | 584 | 1,23 | 4,73 | 0,6 | 25,8 | 53,3 | 18 | 3,25 | 3,75 | | | |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + цеолит (хим.) | 493 | 0,83 | 4,05 | 0,4 | 20 | 37 | 12,5 | 3,25 | 3,5 | | | |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + цеолит (хим.) _{лок} | 517 | 1,18 | 2,15 | 0,4 | 18,6 | 42,2 | 10,5 | 3,75 | 4 | | | |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + цеолит (пр.) | 746 | 1,43 | 1,78 | 0,68 | 32,1 | 58,8 | 10,5 | 4 | 3,25 | | | |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + цеолит (пр.) _{лок} | 1088 | 0,73 | 2,67 | 0,6 | 38,4 | 59,7 | 17 | 3,25 | 3 | | | |

лых металлов. Урожай кукурузы повышается вдвое, зерна гороха – на 50 %, овса – более чем вдвое по сравнению с загрязнённой почвой, но был более чем в 2–3 раза по гороху и в 1,5–2 раза по овсу ниже урожая на условно чистой почве.

Таким образом, использование агро-мелиоративных приёмов, направленных на защиту исследуемых почв от загрязнения ТМ, показало, что они могут как снижать, так и увеличивать их подвижность в почве. Из изучаемых мелиорантов наиболее эффективными для использования явились известь и гипс, применение которых в значительной степени

К примеру, в какой-то мере эти аспекты отражены в работах А. П. Лисовал, В. И. Купчик (1985) и А. Д. Фокина (1994)

В опыте нами установлено, что при внесении минеральных удобрений и мелиорантов локальным способом в условиях техногенеза наблюдается увеличение урожая овса (табл. 3). Этот факт связан с улучшением минерального питания растений при локализации удобрений и мелиорантов, что является результатом концентрации локальных зон питательных веществ и приуроченных к ним корней тестовых культур. В условиях насыщения почвенного раствора ТМ при полиэлементном характере загрязнения необходимо ограничить объём корневой системы растения, что достигается созданием в почве очагов с оптимальным содержанием питательных веществ (Фатеев, 1996). Лучшее развитие корневой системы растения наблюдается в местах локализации внесенных удобрений и мелиорантов, где за счёт локализации корневых систем, видимо, возрастает использование элементов минерального питания из почвы, наблюдается снижение поглощения ТМ корневой системой растений, что положительно действует на снижение токсичности не только за счёт большого объёма корневой массы в очаге удобрений, но и за счёт снижения подкисляющего действия удобрений в пахотном горизонте почв, где в кислой среде подвижность ТМ (Cd, Pb, Zn) увеличивается (Ильин, 1991; Лисовал, Купчик, 1987).

Следовательно, внесение мелиорантов в определённой мере снижало токсичность тяжё-

снижало подвижность *Ni, Cr, Cd, Pb, Zn*. Кроме того, такие важные агроулучшающие приёмы, как известкование, внесение гипса, цеолитов, несколько уравновешивая питательную среду для растения, существенно снижали поступление в них металлов, влияя на уменьшение их токсичности. Однако следует заметить, что на почвах с чрезвычайно опасным и опасным уровнем загрязнения мелиоранты инактивируют небольшой процент ТМ и значительное их количество всё же поступает в растения. Поэтому на таких почвах следует искать другие пути, способствующие меньшей концентрации металлов в растениях.

Таблица 3

Влияние мелиорантов на урожай тестовых культур

| Варианты опыта | Урожай, г/сосуд | | | | |
|--|------------------------|-------|--------|-------|--------|
| | кукуруза зел. масса | горох | | овёс | |
| | | зерно | солома | зерно | солома |
| Контроль | 53 | 12,63 | 69,67 | 8,48 | 94,01 |
| Загрязнённая почва-фон | 8 | 1,58 | 11,3 | 1,58 | 27,33 |
| Фон + CaSO ₄ × 2H ₂ O | 16,67 | 6,93 | 26,3 | 3,63 | 53,05 |
| Фон + CaCO ₃ | 14,33 | 6,49 | 29,7 | 4,89 | 52,16 |
| Фон + цеолит (хим.) | 12,33 | 4,24 | 23,6 | 5,14 | 49,67 |
| Фон + цеолит (пр.) | 8,5 | 3,55 | 27,3 | 5,72 | 46,45 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + CaSO ₄ × 2H ₂ O | 7 | 5,9 | 22 | 4,69 | 40,88 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + CaSO ₄ × 2H ₂ O _{лок} | 15,67 | 8,74 | 24 | 5,8 | 48,07 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + CaCO ₃ | 8,67 | 5,27 | 20,7 | 4,77 | 46,6 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + CaCO ₃ лок | 9,67 | 7,84 | 21,7 | 5,1 | 48,5 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + цеолит (хим.) | 9,67 | 7,29 | 25,7 | 2,81 | 44,9 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + цеолит (хим.)лок | 8,17 | 7,28 | 22 | 4,57 | 47,3 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + цеолит (пр.) | 8,77 | 3,05 | 20 | 3,5 | 39,68 |
| Фон + NPK ₍₆₀₎ + цеолит (пр.)лок | 7 | 1,94 | 22,6 | 2,3 | 31,67 |
| НСР _{0,95} | 1,92 | 1,2 | 1,53 | 0,9 | 2,08 |

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что из изученных мелиорантов наиболее эффективными для уменьшения токсичности ТМ являются гипс и известь, использование которых совместно с минеральными удобрениями, внесенными локальным способом, снижало подвижность и поступление в растения *Ni, Cr, Cd, Pb, Zn*, что подтверждается положительным влиянием внесения мелиорантов на урожай тестовых культур.

2. На черноземных почвах с чрезвычайно опасным уровнем загрязнения ТМ использование инактиваторов токсичности является малоэффективным. С целью увеличения эффективности минеральных удобрений и снижения токсичности ТМ необходимо вносить минеральные удобрения совместно с мелиорантами локальным способом и отказаться от разбросного их внесения.

3. В кризисных зонах и зонах постоянного действия фактора загрязнения разного характера и спектра действия поллютантов следует проводить мониторинговые исследования при постоянном учете количества и состава промышленных эмиссий, ранжирование загрязнителей, картирование загрязненных почв.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Азотфиксирующая активность почвы и роль мелиорантов в снижении токсического действия тяжелых металлов / А. Ф. Антипчук, В. Н. Рангелова, Е. В. Танцюренко, Е. Н. Краснобрижая // Бюл. Ін-ту сільськогосподарської мікробіології – 1999. – № 4. – С. 25-30.

Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. – Ленинград: Агропромиздат, 1987. – 142 с.

- Богачова В. Л. Вплив техногенного забруднення ґрунту важкими металами на елементи його родючості, урожай та якість сільськогосподарської продукції: Автореф. дис. ... канд. с.-г. наук. – Х., 1996. – 26 с.
- Булыгин С. Ю., Байрак Н. В. Методы определения окислительно-восстановительного потенциала в почве // Почвоведение. – 1991. – № 3. – С. 131-137.
- Васильев В. Г. Шкаредний І. С., Глушенко І. В. Як захистити рослини від важких металів // Цукрові буряки. – 1998. – № 6. – С. 6-7.
- Возбуцкая А. Е. Химия почвы. – М.: Высш. шк., 1968. – 400 с.
- Горбач М. М., Горбач Е. М. Вплив цеолітів на фізичні властивості буроземно-підзолистого ґрунту // Наук. вісн. Ужгор. ун-ту. Сер. Біологія. – 1998. – С. 134.
- Головина Л. П., Лысенко М. Н., Александрова А. М. Микроэлементы в породах и почвах Донбасса // Почвоведение. – 1987. – № 6. – С. 116-134.
- Головина Л. П., Лысенко М. Н., Александрова А. М. Уровни содержания микроэлементов в почвах Лесостепи УССР // Агрехимия. – 1989. – № 12. – С. 60-67.
- Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды. – М.: Гидрометеоздат, 1984. – 560 с.
- Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе «почва – растение». – Новосибирск: Наука, 1991. – 150 с.
- Новаковський Л. Я., Канащ О. П., Леонець В. О. Консервація деградованих і малопродуктивних орних земель України // Вісн. аграр. науки. – 2000. – № 11. – С. 54-59.
- Лисовал А. П., Купчик В. И. Роль минеральных удобрений в регулировании плодородия чернозёмов типичных и круговорота микроэлементов (Mn, Zn, Cu) // Повышение эффективности использования удобрений и плодородия почв в Украинской ССР: Тез. докл. конф. – Х., 1985. – С. 27-28.
- Матеріали міжнародної конференції «Наукові основи раціонального використання земель, виведених з обробітку», Чабани, 11-13 червня 2002 р. – К.: Фітосоціоцентр, 2003. – 212 с.
- Минеев В. Г. Воспроизводство почвенного плодородия агрохимическими средствами и охрана почв от техногенного загрязнения. // Вестн. с.-х. науки. – 1988. – № 6. – С. 95-101.
- Минеев В. Г. Экологические проблемы агрохимии. – М.: МГУ, 1988. – 286 с.
- Перельман А. И. Геохимия. – М.: Высш. шк., 1979. – 423 с.
- Плішко А. А., Майстренко М. І. Охорона сільськогосподарських угідь від забруднення. – К.: Урожай, 1985. – С. 123-124.
- Фатеев А. И., Лысенко М. Н., Головина Л. П. Уровни загрязнения почвы тяжёлыми металлами за счёт выбросов в атмосферу различных предприятий Донбасса // Тез. докл. респ. науч.-практ. конф. – К., 1993. – С. 55-57.
- Фатеев А. И., Самохвалова В. Л. Динамика и трансформация тяжелых металлов почвенной системы при полиэлементном загрязнении // Агроэкологический журнал. – 2003. – № 2. – С. 26-30.
- Фатеев А. И., Самохвалова В. Л., Лысенко М. Н. Формы соединений тяжелых металлов в почве в условиях полиэлементного загрязнения агроценозов // Агроэкологический журнал. – 2002. – № 4. – С. 26-30.
- Фатеев А. И., Самохвалова В. Л., Мирошниченко Н. Н. Использование техногенно загрязненных почв // Земледелие. – 2000. – № 2. – С. 15-16.
- Фатеев А. І. Теоретичне обґрунтування ефективності локального способу внесення добрив: Автореф. дис. ... д-ра с.-г. наук. – Х., 1996. – 37 с.
- Фокин А. Д. О роли органического вещества почв в функционировании природных и сельскохозяйственных экосистем // Почвоведение. – 1994. – № 4. – С. 40-45.
- Челищев Н. Ф., Бернштейн Б. Т., Володин В. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М.: Наука, 1987. – 176 с.
- Kabata-Pendias A., Wiacek K. Effect of sulfur deposition on trace metal solubility on soils // Environ. Geochem and health. – 1986. – № 4. – P. 95-98.
- Kiekens I. Adsorption and desorption of heavy metals in soil on relation to their transfer to the plant // Acad. Anal. – 1986. – Vol. 48, № 2. – P. 43-63.
- Tiller R. G. Heavy metals in soil and their environmental significance // Advan. Soil Science. – 1989. – Vol. 9. – P. 113-142.

Надійшла до редколегії 25.03.04