

ВИВЧЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ НАКОПИЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ВРОЖАЇ КОРМОВИХ КУЛЬТУР ВІД ЇХ КОНЦЕНТРАЦІЇ В ҐРУНТІ

Підвищення рівнів техногенного забруднення навколишнього середовища стало однією з найважливіших проблем сучасної екології. Об'єктами досліджень багатьох вчених протягом багатьох років є якісний склад забруднення, що обумовлюється антропогенною діяльністю, виявлення джерел надходження токсикантів до довкілля, пошук та розробка заходів щодо зменшення техногенних навантажень на біоту.

Постановка проблеми

Наукове забезпечення робіт з нормування техногенних забруднювачів у біогеоценозах складається з отримання кількісних параметрів міграції поллютантів у біогеоценозах, визначення кількісних залежностей впливу окремих факторів на процеси міграції.

Знання закономірностей міграції важких металів у ґрунті та в системі ґрунт–рослина можуть бути основою для прогнозування та нормування забруднення рослин і відповідних продуктів харчування, а також планування захисних заходів на критичних територіях.

Об'єкти та методика досліджень

Експериментальні дослідження проводили на польових стаціонарах, які були закладені в Київській (с. Саливінки) та Житомирській (с. Народичі) областях на чорноземі та дерново-підзолистому ґрунтах (табл. 1). Схеми польових стаціонарних дослідів уточнено з врахуванням сівозмін. Відповідно до фенологічних фаз сільськогосподарських культур, що досліджували, були проведені основні агротехнічні роботи з догляду за культурами на всіх дослідних ділянках.

Таблиця 1. Агрохімічні властивості ґрунтів на дослідних стаціонарах в Київській та Житомирській областях

Тип ґрунту	Агрохімічні властивості ґрунту					
	pH _{KCl}	N _{гидр.}	сума поглинених основ, мг-екв./100 г	гумус, %	ємність поглинання, мг-екв./100 г	Ca ²⁺ , мг-екв./100 г

Чорнозем	5,8	2,7	28,4	4,5	31,1	17,0
Дерново-підзолистий	6,2	1,4	6,9	1,02	8,3	3,8

Елементи, що досліджуються, одночасно вносили в ґрунт дослідних ділянок у вигляді розчинів солей. Вміст внесених елементів в одиниці маси різних типів ґрунту складав: Pb – 50 мг/кг, Zn – 67 мг/кг, Cu – 67 мг/кг, Cd – 1,33 мг/кг.

Характеристики ґрунтів дослідних ділянок за фоновим вмістом важких металів наведені в таблиці 2.

Таблиця 2. Фоновий вміст важких металів в ґрунтах дослідних ділянок

Тип ґрунту	Вміст важких металів, мг/кг			
	Cu	Cd	Pb	Zn
Чорнозем	4,3	0,13	5,1	12,4
Дерново-підзолистий	1,4	0,05	4,3	7,5

Спряжені проби ґрунту та рослинності відбирали за методом «конверта» відповідно до методики. Перший укіс конюшини проведено у період бутонізації, злакові трави скошено у фазі початку цвітіння. Збір та облік врожаю дослідних культур проводили у фазі господарської стиглості. Зразки ґрунту і рослин висушували на повітрі до постійної ваги. Вміст важких металів у зразках ґрунту й рослин визначали за методом атомно-абсорбційної спектрометрії.

Результати досліджень та їх обговорення

Вплив різних концентрацій (для трьох зростаючих) на величину їх накопичення рослинами конюшини червоної та суміші злакових трав (3 види вівсяниці, райграс) вивчали на прикладі кормових культур. Для встановлення характеру залежності використовували дані, що отримані на контрольних ділянках з фоновим вмістом металів.

Дані про урожайність дослідних культур наведено у таблиці 3.

Таблиця 3. Урожайність злакових трав та конюшини (У) при внесенні різних доз важких металів в дослідні типи ґрунту, кг*м⁻²

Варіант	Злакові трави		Конюшина	
	У±σ	зміна У відносно контролю, %	У±σ	зміна У відносно контролю, %
Чорнозем				
Контроль	2,5±0,19		2,7±0,34	
Pb ₂₅ Zn ₅₀ Cu ₂₅ Cd _{0,5}	2,8±0,16	+12	2,8±0,20	+4
Pb ₅₀ Zn ₁₀₀ Cu ₅₀ Cd _{1,0}	2,4±0,14	-4	2,5±0,28	-8
Pb ₇₅ Zn ₁₅₀ Cu ₁₀₀ Cd _{2,0}	2,1±0,12	-16	2,7±0,16	0
НПІ _{0,05} *	0,60		0,94	
Дерново-підзолистий				

Контроль	0,78±0,058		2,7±0,14	
Pb ₂₅ Zn ₂₅ Cu ₂₅ Cd _{0,5}	0,75±0,057	-4	3,0±0,50	+11
Pb ₅₀ Zn ₅₀ Cu ₅₀ Cd _{1,0}	0,75±0,078	-4	2,6±0,20	-4
Pb ₇₅ Zn ₁₀₀ Cu ₁₀₀ Cd _{2,0}	0,65±0,055	-18	2,3±0,082	-15
<i>HIII</i> _{0,05} *	0,23		0,82	

**HIII*_{0,05} – найменша істотна похибка з 95% рівнем значущості

Внесення різних концентрацій важких металів в ґрунт впливало на врожай дослідних культур. Достовірне зниження врожайності трав (15–18 %) спостерігається при внесенні максимальної дози металів (Pb₇₅Zn_{100–150}Cu₁₀₀Cd_{2,0}). Незначне зменшення врожайності (4–8 %) отримано при дозі внесення ВМ Pb₅₀Zn_{50–100}Cu₅₀Cd_{1,0}. Збільшення вегетативної маси рослин (4–12 %) у випадку мінімальної дози металів свідчить про фоновий недолік мікроелементів в дослідних ґрунтах, а внесення Pb₂₅Zn_{25–50}Cu₂₅Cd_{0,5} сприяє покращенню живлення злакових трав та конюшини, а отже, – й збільшенню врожайності.

Дані дослідження показали, що залежність між вмістом важких металів в ґрунті та рослині має не прямо пропорційний характер, як це показано у роботі С.В. Лукіна [2]. Оскільки рослини мають шляхи пристосування до високої концентрації збиткових іонів важких металів в ґрунті (обмеження їх надходження у фітомасу завдяки наявності захисного механізму та інактивація важких металів, що надійшли до рослини, а також зміна метаболічних шляхів), то вказана вище залежність має не лінійний, а згасаючий з ростом концентрації важких металів в ґрунті характер.

Залежність величини накопичення важких металів дослідними культурами від їх валового вмісту в різних типах ґрунту описували логарифмічним рівнянням такого вигляду:

$$C_p = KH_a \cdot \ln C_z + C_{p0},$$

де C_p – вміст металу в рослині, мг·кг⁻¹; KH_a – апроксимований, тобто знайдений за методом найменших квадратів, коефіцієнт накопичення металу рослиною з ґрунту, (мг·кг⁻¹)_р/(мг·кг⁻¹)_г; C_z – концентрація металу в ґрунті, мг·кг⁻¹; C_{p0} – апроксимований вміст металу в рослині за умови, що забруднення ґрунту наближається до 0 ($C_z \rightarrow 0$), мг·кг⁻¹.

Параметри рівняння, що отримані за допомогою програмного пакета Statgraphics Plus3.0, представлені в таблиці 4.

Таблиця 4. Параметри логарифмічної залежності вмісту ВМ у сільськогосподарських культурах від їх концентрації в різних типах ґрунту

Метал	Чорнозем			Дерново-підзолистий		
	KH_a	C_{p0}	R^2	KH_a	C_{p0}	R^2
Злакові трави						

Cu	1,2	0,022	73	0,68	0,029	61
Cd	0,094	0,036	71	0,14	0,098	58
Pb	0,12	0,027	85	0,091	0,033	74
Zn	3,6	0,024	97	8,0	0,015	36
Конюшина						
Cu	1,3	0,020	75	1,6	0,024	66
Cd	0,081	0,12	35	0,11	0,19	51
Pb	0,20	0,027	69	0,21	0,029	70
Zn	12	0,022	89	18	0,020	70

Логарифмічний характер залежності накопичення травами важких металів від їх концентрації в ґрунті підтверджується досить високими значеннями коефіцієнта детермінованості ($R^2 > 0,70$) у більшості випадків. Низькі значення R^2 (0,35–0,58) отримано для накопичення Cd конюшиною з обох типів ґрунту, а також Cd та Zn злаковими травами з дерново-підзолистого. Такий низький рівень довіри до залежності для Cd можна пояснити надто малими значеннями концентрації металу в ґрунті та рослинах, для яких характерна велика похибка вимірювання.

Значення C_{p0} не може бути визначено експериментальним шляхом, оскільки випадок, коли $C_e \rightarrow 0$ не існує. C_{p0} приймає дуже низькі значення від (0,015 до 0,033) для Cu, Pb та Zn. Незважаючи на це, метали, згідно зі зростанням величини, можна поставити в послідовність C_{p0} : Zn < Cu < Pb, що свідчить про найменший розмір накопичення Zn у вегетативній масі трав при мінімальному забрудненні ґрунту. Причому в більшості випадків C_{p0} у злакових травах незначно (до 1,3 раза) більша, ніж у конюшині. Вочевидь, це є наслідком більшої потреби злакових трав в мікроелементах при $C_e \rightarrow 0$, ніж бобових. Важливо також зазначити, що значної переваги C_{p0} для чорнозему чи дерново-підзолистого ґрунту немає; відмінності між ними не перевищують 1,2 раза. Тому ці розбіжності можна вважати випадковими.

Майже на порядок більші значення C_{p0} зафіксовані для Cd (0,094–0,19). Причиною цього є висока мобільність Cd в рослині, що легко переміщується з коренів в стебло і далі в органи рослин, на відміну від інших металів, особливо при малому вмістові ВМ в ґрунті. Однак при надмірних концентраціях цього металу в ґрунті KH Cd рослинами приймають менші значення, ніж Zn та Cu.

KH_a конюшиною приймає більші значення, ніж злаковими травами на чорноземі: в 1,1 раза для Cu; 1,7 – для Pb; 3,2 – для Zn, а на дерново-підзолистому ґрунті для цих же металів – у 2,3–2,5 раза. Величина цього параметра для Cd має обернений характер: для конюшини він менший, ніж для

злакових трав у 1,2–1,3 раза для обох типів ґрунту. Слід наголосити, що відмінності KH_a важких металів між двома дослідними культурами експерименту були меншими (1,0–1,4 раза). Причому для Pb та Zn на дерново-підзолистому ґрунті були одержані більші значення KH_a для злакових трав, ніж для конюшини. На наш погляд, ці факти можуть бути пов'язані з нерівномірним розподілом важких металів в орному шарі ґрунту в результаті їх разового перемішування в рік внесення металів.

Згідно з величиною KH_a , дослідні культури накопичують більше важких металів з дерново-підзолистого ґрунту, ніж з чорнозему (в 1,1–1,5 раза), а максимальні відмінності існують для Zn (1,6–2,2 раза). Тільки злакові трави акумулюють Cu (1,8 раза) та Pb (1,3 раза) з дерново-підзолистого ґрунту менш інтенсивно.

Такі відмінності в накопиченні важких металів з різних типів ґрунту підтверджують дані М.М. Овчаренко, М.А. Черних, Д.В. Ладоніна [1, 3, 4]. Дійсно, в ґрунтах легкого гранулометричного складу з малим вмістом глинистих мінералів, гумусу, а також кислою реакцією ґрунтового розчину, таких як досліджений дерново-підзолистий ґрунт, кількість рухомих (мобільних) форм більша, ніж у важких збагачених нейтральних ґрунтах, таких, як чорнозем. Тому цілком закономірно, що KH_a важких металів з дерново-підзолистого ґрунту мають вищі значення, ніж з чорнозему. За результатами дослідів, цей параметр мало відрізнявся (1,0–1,3 раза) для різних типів ґрунту. Була отримана значна перевага KH_a з дерново-підзолистого ґрунту тільки для Pb (1,9 раза) та Zn (1,5 раза) в злакові трави, що можна пояснити специфікою розподілу та поведінки важких металів в рік закладки дослідів.

Найбільші значення KH_a отримано для Zn (3,6–18); він у 3–12 разів менший для Cu та в 30–90 разів – для Pb. Враховуючи відмінності (≈ 10 разів) для вказаних вище металів та Cd у величині початкового вмісту металу в рослині C_{p0} , Cd за значенням можна поставити в ряд KH_a між Cu та Pb.

Абсолютна величина KH_a змінюється з часом після внесення важких металів в ґрунт, що пов'язано з трансформацією форм металів. З часом мобільні (обмінні) форми важких металів стають необмінними в результаті переходу їх в нерозчинні гідроксиди, випадку в осад, необмінної сорбції глинистими мінералами тощо. Істотне зменшення значення KH_a з роками спостерігається для Cd, причому на чорноземі більше (2,5–3,0 рази), ніж на дерново-підзолистому ґрунті (1,5–1,6 раза). Вміст обмінних форм Cu у чорноземі змінився у 1,4–1,6 раза, а в дерново-підзолистому – у 1,1–2,2 раза; Pb – у 1,4–1,7 раза й у 1,2–4,2 раза відповідно до типів ґрунту. Для Zn ж отримані досить суперечливі

дані: згідно з розрахунками, величина KH_a злаковими травами з чорнозему зменшилася у 3,5 раза, а конюшиною – у 1,3 раза. Щодо дерново-підзолистого ґрунту, цей параметр для злакових трав зменшився у 2,4 раза, а для конюшини навіть збільшився у 1,3 раза.

Можливо, такі розбіжності поведінки Zn в ґрунті з іншими металами пов'язані з методичними помилками. Узагальнюючи такі результати, можна стверджувати про більшу швидкість переходу обмінних форм важких металів в необмінні для чорнозему, ніж для дерново-підзолистого ґрунту.

Висновки

1. Залежність накопичення важких металів злаковими травами та конюшиною червоною з різних типів ґрунту має логарифмічний характер, де основним параметром є апроксимований коефіцієнт накопичення важких металів KH_a .

2. Вміст обмінних форм Cu в чорноземі змінився у 1,4–1,6 раза, а в дерново-підзолистому ґрунті – у 1,1–2,2 раза; Pb – у 1,4–1,7 та у 1,2–4,2 раза відповідно до типів ґрунту.

3. Згідно з величиною KH_a , дослідні культури накопичують більше важких металів з дерново-підзолистого ґрунту, ніж з чорнозему (у 1,1–1,5 раза), а максимальні відмінності існують для Zn (1,6–2,2 раза).

Література

1. *Ладонин Д.В.* Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почвы тяжелыми металлами / *Д.В. Ладонин* // Почвоведение. – 2000. – № 10. – С. 1285–1293.
2. *Лукин С.В.* Закономерности накопления цинка в сельскохозяйственных растениях / *С.В. Лукин, И.Е. Солдат, Е.В. Пендюрин* // Агрохимия. – 2001. – № 4. – С. 46–49.
3. *Овчаренко М.М.* Влияние известкования и кислотности почвы на поступление в растения тяжелых металлов / *М.М. Овчаренко, И.А. Шильников, Д.К. Полякова* // Агрохимия. – 1996. – № 1. – С. 74–84.
4. Приемы снижения фитотоксичности тяжелых металлов / *Н.А. Черных, М.М. Овчаренко, Л.Л. Поповичева, И.Н. Черных* // Агрохимия. – 1995. – № 9. – С. 101–107.