

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТ – ПОЧВА – ЗЕРНОВЫЕ КУЛЬТУРЫ

В статье исследуется влияние различных факторов на содержание тяжелых металлов в отдельных видах злаковых культур, анализируются основные результаты минерального состава.

Почва – это особое природное образование, обладающее рядом свойств, присущих живой и неживой природе, которыми она отличается от материнской (почвообразующей) породы.

Минералогический состав твердой части почвы во многом определяет ее плодородие. Органических частиц (растительных остатков) содержится немного, и только торфяные почвы почти полностью состоят из них. В состав минеральных веществ входят: Si, Al, Fe, K, N, Mg, Ca, P, S; значительно меньше содержится микроэлементов: Cu, Mo, B, Pb, J [1].

Почва «производит» микроэлементы из содержащихся в ней веществ, вносимых удобрений, опылителей. Содержащиеся в них микроэлементы переходят в растения. Поэтому растения, идущие в пищу, отражают особенности микроэлементного состава данной почвы и ее геологической структуры. Избыток таких микроэлементов, как ртуть, свинец, кадмий, селен, получаемых с растительной и животной пищей, могут явиться причинами отравления организма, тогда как недостаток железа, цинка, марганца, меди, фтора, йода, кобальта, молибдена и того же селена вызывают целый ряд проблем, связанных с питанием [2]. Нехватка элементов компенсируется внесением их в почву в виде нитратов аммония, кальция, сульфата аммония, суперфосфатов, калийных удобрений и т.д. Используемые удобрения, как правило, не очищены, поэтому вместе с ними в почву попадают элементы и их соединения: Ag, Cd, Pb, Ni, Se, Cr, Co. Аккумулируясь в почве, токсические вещества передаются по пищевым цепям биогеоценоза, оказывая действие на все живое.

Одним из распространенных видов антропогенного загрязнения является поступление в почву тяжелых металлов (ТМ). Сюда относится большая группа химических элементов с атомной массой более 50 (ртуть, свинец, олово, кадмий, медь, кобальт, марганец, цинк, хром, никель, молибден и др.). Актуальность проблемы в том, что поступление токсикантов в организм происходит чаще всего по сложной системе: почва – растение – животное – человек [3]. Распределение ТМ по поверхности почвы определяет-

ся многими факторами. Оно зависит от особенностей источников загрязнения, метеорологических особенностей региона, геохимических факторов ландшафтной обстановки в целом [4]. Элементы-токсиканты, загрязняющие почву, концентрируются в верхнем (0-10 см) слое [5]. Установлено, что 57-74% ртути и свинца при антропогенном загрязнении закрепляются в слое 0-10 см и только 3-8% мигрируют до глубины 30-40 см. Передвижение свинца вглубь осуществляется в виде хелата. Тяжелые металлы, поступая из почвы в растения, передаваясь по цепям питания, оказывают токсическое действие на растения и человека. Присутствие токсикантов в пищевых продуктах в количествах, в 2-3 раза превышающих фоновые, нежелательно, а превышающих ПДК – недопустимо. Восемь из них (ртуть, кадмий, свинец, медь, мышьяк, стронций, цинк, железо) комиссия ФАО/ВОЗ по пищевому кодексу включила в число тех компонентов, содержание которых контролируется при международной торговле продуктами питания [6].

Токсичные металлы требуют особого внимания. Они обладают высокой токсикологической активностью, олигодинамическим действием, кумулятивными свойствами, наличием специфических, в том числе избирательных, эффектов влияния на организм. Необходимо принимать соответствующие меры, направленные на снижение до минимума содержания их в пищевых продуктах. Основными источниками антропогенного поступления тяжелых металлов в природную среду являются предприятия промышленности: тепловые электростанции, металлургические заводы, карьеры и шахты по добыче полиметаллических руд и транспорт. Технологические процессы предприятий черной и цветной металлургии не обеспечены надежными средствами очистки газовых выбросов, что приводит к сильному загрязнению атмосферы вокруг этих предприятий. Загрязненная атмосфера в этом случае является главным источником накопления тяжелых металлов в почве и растениях [7].

Подвижность тяжелых металлов в почве и их поступление в растения очень изменчивы и

зависят от многих факторов: вида растений, почвенных и климатических условий. Концентрация тяжелых металлов в растениях зависит также от возраста растений и сильно варьирует в различных органах. Химический состав растений отражает элементный состав почвенной среды. Однако на эту общую закономерность оказывают влияние многие факторы. Поэтому содержание ТМ в растениях очень изменчиво и на незагрязненных почвах колеблется в широких пределах. В условиях химических стрессов, вызванных избытком элементов, растения в ходе эволюции выработали механизмы, приводящие к устойчивости и нарушениям химического баланса в окружающей среде.

Наиболее активное влияние на подвижность металлов в почвах и их усвоение корневыми системами растений оказывает кислотность почвы.

Главный путь поступления металлов в растения – это абсорбция корнями. Поэтому почвенная среда – основной источник элементов для растений, корневая система которых может поглощать тяжелые металлы активно (метаболически) и пассивно (неметаболически). В большинстве случаев скорость поглощения элементов положительно коррелирует с содержанием их доступных форм.

На эту главную закономерность оказывают влияние ряд факторов: 1) реакция среды; 2) концентрация кальция, магния и других ионов; 3) такие свойства почвенной среды, как температура, аэрация, окислительно-восстановительный потенциал; 4) вид растения и стадия его развития. Поэтому зависимость между степенью загрязнения почвы тяжелыми металлами и интенсивностью их поступления в растения является сложной и не носит функционального характера. Объясняется это тем, что не все растения обладают одинаковой способностью накапливать тяжелые металлы. Это свойство связано с наличием у растений в разной степени выраженности различных физиолого-биохимических защитных механизмов, препятствующих поступлению токсичных элементов [8].

Несмотря на существенную изменчивость в способности различных растений к накоплению тяжелых металлов, биоаккумуляция элементов имеет определенную тенденцию. Так, например, по степени накопления выделяется несколько групп элементов:

1. Cd, Cs, Rb – поглощаются легко.
2. Zn, Mo, Cu, Pb, Ag, As, Co – средняя степень поглощения.
3. Mn, Ni, Li, Cr, Be, Sb – слабо поглощают-

ся,

4. Se, Fe, Zn, Ba, Te – трудно доступны растениям.

Тяжелые металлы могут поступать в растения и некорневым путем из воздушных потоков. На практике широко применяется опрыскивание растений растворами микроэлементов: железа, меди, марганца, молибдена и других. Поступление элементов в растения через листья, или фолиарное поглощение, происходит, главным образом путем неметаболического проникновения через кутикулу. Поглощенные листьями металлы могут переноситься в другие растительные ткани, в частности в корни, в которых могут находиться длительное время в форме запаса. При переносе катионов в растениях наиболее важную роль выполняют хелатообразующие лиганды.

Наиболее подвижная и доступная для растений часть соединений тяжелых металлов в почве – это их содержание в почвенном растворе. Количество поступивших в почвенный раствор ионов металлов определяет токсичность конкретного элемента в почве. Состояние равновесия в системе твердая фаза – раствор определяет сорбционные процессы, характер и направленность которых зависит от свойств и состава почвы. Влияние свойств почвы на подвижность тяжелых металлов и их переход в водную вытяжку подтверждают данные о разном количестве воднорастворимых соединений Zn, Pb, Cu, Cd, переходящих из почв с различного уровня плодородия при одинаковых дозах внесенных металлов [8].

Между концентрацией металлов в почвенных растворах и их поглощением корнями растений, как правило, существует прямая линейная зависимость. Это положение свидетельствует о том, что не запас тяжелых металлов в почве, а их воднорастворимые или подвижные формы определяют доступность элементов для растений. На этом принципиальном положении основана разработка методов определения подвижных, или доступных для растений, элементов путем кислотной экстракции или применения специфических ее комплексообразователей.

Концентрация в почвенном растворе тяжелых металлов, извлекаемых водной вытяжкой, характеризует наиболее активную часть их соединений. Это самая агрессивная и динамичная фракция тяжелых металлов, характеризующая степень подвижности элементов в почве. Высокое содержание воднорастворимых форм ТМ может приводить не только к загрязнению растительной продукции, но и к резкому снижению

урожая вплоть до его гибели. При очень высоком содержании в почве воднорастворимой формы тяжелого металла, она становится самостоятельным фактором, определяющим величину урожая и степень его загрязненности.

Решающую роль в распределении тяжелых металлов в системе почва - раствор играют процессы сорбции-десорбции на твердой фазе почвы, определяемые свойствами почвы и не зависящие от формы внесенного соединения. Образующиеся соединения тяжелых металлов с твердой фазой почвы термодинамически более устойчивы, чем внесенные соединения, и они определяют концентрацию элементов в почвенном растворе [8].

Тяжелые металлы способны накапливаться в нижних горизонтах почв независимо от их генезиса. Общее содержание подвижных форм в меньшем количестве характерно для песчаных почв, в значительно большем – для суглинистых. То есть имеется тесная связь между содержанием подвижных форм элементов и гранулометрическим составом почв. Аналогичная положительная зависимость прослеживается между содержанием подвижных форм тяжелых металлов и содержанием гумуса.

Содержание подвижных форм тяжелых металлов подвержено сильным колебаниям, что связано с изменяющейся биологической активностью почв и влиянием растений. Так, по данным исследований, проведенных В.Б. Ильиным, содержание подвижного молибдена в дерново-подзолистой почве и южном черноземе в течение вегетационного периода изменялось в пять раз [8].

Содержание меди в растениях, характерное для незагрязненных районов, колеблется от 1 до 30 мг/кг сухой массы, а в золе от 500 до 1500 мг/кг. Концентрация меди в растениях, превышающая 20 мг/кг сухой массы, условно считается пороговой. Содержание цинка в зерне пшеницы от 22 до 33 г/кг сухого вещества. Загрязнение окружающей среды цинком увеличивает концентрацию этого элемента в растениях, которая может достигать десятых долей процента. Содержание свинца в пищевых продуктах в незагрязненных областях составляет 0,05–3,0 мг/кг сухой массы. В загрязненных районах растения могут поглощать свинец как из почвы, так и из воздуха, что приводит к аномальному его накоплению особенно, в листьях. На загрязненных ТМ почвах содержание в растениях может возрасти в несколько раз, особенно в случаях, когда фоновое содержание этих элементов в результате антропогенных нагрузок многократно увеличивается [9].

При прогнозировании поступления ТМ в растения следует принимать во внимание также различие в содержании металлов в культурах, выращенных на разных типах почв. Так, наименьшее поступление меди в растения наблюдается на торфянистых почвах, затем в возрастающем порядке идут черноземы, сероземы, известкованные дерново-подзолистые и кислые дерново-подзолистые почвы [10].

Типовые различия почв оказывают больше влияния на содержание ТМ в растениях, чем их видовые особенности. Содержание меди, никеля и кобальта в растениях, выращенных на торфяно-болотной почве, было значительно меньше, чем у растений на минеральной почве (Г.А. Евдокимова, Н.Г. Морозова 1998). Установлено, что по сравнению с черноземом больше воднорастворимых соединений металлов содержалось в дерново-подзолистой среднеокультуренной почве. Самое высокое содержание воднорастворимых соединений Zn, Pb, Cu, Cd было в слабоокультуренной почве. Окультуренность почв уменьшала подвижность тяжелых металлов. В дерново-подзолистой слабоокультуренной почве содержание воднорастворимых форм Zn, Pb, Cu, Cd было на 20-35% выше, чем на среднеокультуренной, и в 1,5–2,0 раза выше, чем в типичном черноземе. Рост плодородия почвы, сопровождающийся увеличением содержания гумуса, фосфатов, нейтрализацией избыточной кислотности и повышением буферных свойств, приводит к снижению содержания наиболее агрессивной воднорастворимой формы тяжелых металлов. В некоторых научно-исследовательских учреждениях в последние годы изучалось влияние длительного применения минеральных, органических и известковых удобрений на содержание в почве подвижных форм тяжелых металлов. Среди отдельных факторов наибольшее влияние на снижение поступления в растения оказало известкование.

Загрязнение сельскохозяйственной продукции ТМ находится в прямой, но слабо корреляционной зависимости с их валовым содержанием в почве. Это объясняется тем, что большая часть соединений металлов накапливается в виде нерастворимых или слабо растворимых соединений. Н.Г. Черных, В.Ф. Ладонин (1995) приводят результаты исследований, свидетельствующих о линейной зависимости между количеством ТМ в растениях и содержанием их подвижных соединений в почве, извлекаемых ацетатно-аммонийным буферным раствором (рН 4,8). Полученные уравнения позволяют прогнозировать поступление ТМ в растения в зависимости от их содержания в почве.

Наиболее полную информацию о вероятной токсичности ТМ дают результаты определения нескольких форм ТМ, содержащихся в почве. И.Г. Важнин (1982) предложил для полной характеристики состояния почвы по наличию в ней потенциально токсических элементов определять следующие их четыре формы:

1. Валовое количество тяжелого металла.
2. Концентрация тяжелого металла, переходящего в 1n HCl вытяжку.
3. Концентрация тяжелого металла, извлекающегося ацетатно-аммонийным буфером (рН 4,8).
4. Концентрация тяжелого металла в водной вытяжке.

Эти последовательные вытяжки с определенной условностью можно охарактеризовать следующим образом. Валовое количество тяжелого металла характеризует общую загрязненность почвы, но не отражает степени доступности элементов для растения. Концентрация тяжелого металла, извлекаемого кислотной вытяжкой, свидетельствует об общем количестве или запасе подвижной формы тяжелого металла. Эта форма отражает фактор емкости в отношении общего содержания ТМ в почве. Третья форма – характеризует наиболее мобильную часть подвижных запасов ТМ в почве. Последняя, четвертая форма – характеризует степень подвижности элементов в почве. Эта самая опасная, «агрессивная», а также динамичная и мобильная фракция. Высокое содержание воднорастворимой формы ТМ может приводить не только к загрязнению растительной продукции, но и к резкому снижению урожая вплоть до его полной гибели [3].

Имеются классификационные градации, в которых содержание в почве ТМ оценивается по влиянию на урожай и его качество:

- толерантное – не ведущее к негативным последствиям в растительном организме;
- сублетальное – снижающее урожай вегетативной или репродуктивной части на 10%;
- летальное – приводящее к частичной или полной гибели растений;

не приводящее к превышению ПДК в растительной продукции;

критическое – приводящее к превышению ПДК в растительной продукции [8].

На основании данных об отрицательной зависимости урожая от содержания ТМ в почве предложили следующую классификацию почв по загрязненности (таблица 1).

Неясным остается вопрос, при каком уровне загрязненности почвы ТМ экономически выгодно возделывание определенных культур и будет ли сельскохозяйственная продукция соответствовать требованиям, предъявляемым санитарно-эпидемиологической службой. В.Б. Ильин считает, что в среднем пороговым снижением урожая следует считать 15-20%, при котором происходит накопление ТМ выше ПДК в сельскохозяйственной продукции, предназначенный на корм скоту.

Различные сельскохозяйственные культуры, а также гибриды и отдельные сорта обладают способностью избирательно относиться к поглощению различных металлов. Это свойство растений необходимо использовать для выращивания на участках с повышенным содержанием ТМ.

Целью нашего исследования явилось определение ТМ в зерновых культурах, выращенных в районах, прилегающих к г. Оренбургу и подверженных различной степени техногенного воздействия.

В задачи работы входило провести сравнительный анализ накопления ТМ зерновыми культурами.

Для исследования были взяты пробы зерновых культур по ГОСТ 13496.0-70.

В качестве основных методик при проведении экспериментальных исследований использовались стандартные методики: «Рентгено-флуоресцентный метод анализа» и «Метод озоления (ускоренный метод)» ГОСТ (Р 50436-92; 28418-89*; М 27494-87)». Определение содержания ТМ в образцах проводились на кафедре химии ОГУ.

Сравнительный анализ биохимического состава злаков, отобранных в районе СЗЗ

Таблица 1. Влияние степени загрязненности почвы на снижение урожая

Степень загрязненности почвы	Снижение урожая и его качества, %
Практически не загрязненные	<5
Слабо загрязненные	6-10
Средне загрязненные	11-25
Сильно загрязненные	26-50
Очень сильно загрязненные	51-75
Чрезмерно загрязненные	>75

Таблица 2. Среднее содержание ТМ в зернокультурах

ПДК мг/кг	Ni	Mn	Pb	Zn	Cu	Fe
	0,5	–	0,5	50	10	–
Шарлыкский район						
рожь	0,51	40,04	0,24	9,0	3,2	40,0
пшеница	0,53	42,3	0,12	23,0	3,0	38,4
Саракташский район						
ячмень	0,45	23,0	0,21	24,5	3,2	19,3
пшеница	0,23	–	0,17	21,6	4,2	29,5
Соль-Илецкий район						
пшеница	0,32	26,0	0,47	24,6	2,4	28,4
ячмень	0,33	16,0	0,21	24,6	3,4	15,0
Оренбургский район						
рожь	0,48	28,3	0,55	26,3	2,9	41,0
пшеница	0,32	39,7	0,28	24,9	3,4	47,4
ячмень	0,41	22,4	0,37	27,2	3,0	25,2

ОГПЗ (Оренбургский район, п. Черноречье, п. М. Павловка) и на контроле (Шарлыкский, Саракташский и Соль-Илецкий районы), показал различные содержания ТМ в зерновых культурах. Во всех случаях содержание ТМ в злаках ниже или на уровне ПДК. Для сравнения приводим результаты по биохимическому составу в таблице 2.

Сравнивая накопление ТМ в злаках на контроле и в районе СЗЗ, можно отметить, что на контроле содержание ТМ всегда ниже. Наибольшее количество ТМ отмечается в зернокультурах, выращенных в Оренбургском районе, и больше всего свинца и цинка накапливают рожь и ячмень. Это коррелирует с повышенным содержанием подвижных форм ТМ в почвах [11]. Пшеница менее чувствительна к повышенному содержанию ТМ в почвах, то есть более устойчива к воздействию промышленных выбросов. Таким образом, один и тот же уровень загрязнения вызывает неоднозначные изменения у разных видов растений. Это измене-

ние химического состава зерновых культур, выращенных в районе СЗЗ ОГПЗ, отрицательно сказывается на кормовых свойствах злаков. Таким образом, растительные организмы чутко реагируют на загрязнение среды и могут быть использованы в качестве биоиндикаторов антропогенного влияния на среду.

Вывод:

1. Изучено содержание ТМ в зерновых культурах, выращенных на почвах с различной степенью техногенного воздействия.

2. Во всех случаях содержание ТМ ниже или на уровне ПДК. Однако содержание ТМ в отдельных видах злаков колеблется в широких пределах. На них оказывают влияние многие факторы (вегетация, погодные условия, анатомические особенности, условия года и места отбора образцов).

3. Выявлено повышенное содержание ТМ (свинца, цинка) в ржи и ячмене, выращенных на территории Оренбургского района, в санитарно-защитной зоне ОГПЗ.

Список использованной литературы:

1. Израэль Ю.А. Проблемы охраны природной среды и пути их решения. – Л.: Гидрометеоздат, 1984. – 412 с.
2. Рифлекси Р. А. Основы общей экологии. – М.: Мысль, 1979. – 364 с.
3. Николаев А.Я. Биологическая химия. – М.: ООО «Медицинское информационное агенство», 1998. – 496 с.
4. Мудрый И.В. О возможном нарушении поверхностно активных веществ эколого-гигиенического равновесия в условиях комплексного антропогенного загрязнения окружающей среды. (Обзор) // Гигиена и санитария.-1995.-3.-С.38.
5. Будин А.С. Химические элементы – токсиканты почв // Почвоведение. – 1975.-№11-С. 125-127.
6. Рейли К.Р. Металлические загрязнения пищевых продуктов.-М.: Агропромиздат, 1985.-242 с.
7. Щелкунов Л.Ф., Дудкин М.С., Корзун В.Н. Пища и экология. – Одесса: ЦСП «Оптимум», 2000, 517с.
8. Овчаренко М.М., «Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение» – М.: Высшая школа, 1997.-290с.
9. Бондаренко В.А., Бельков Г.И., Цыцура А.А., Николаев В.М. Использование осадков сточных вод в качестве органоминеральных удобрений: Монография– Оренбург, ОГУ, 2000. 123с.
10. Рябинина З.Н. Сохранение животного и растительного мира в районах Оренбургской области с неблагоприятными экологическими условиями. Оренбург, 2000. 55с.
11. Соколова О.Я., Стряпков А.В., Влияние техногенного воздействия на содержание валовых и подвижных форм тяжелых металлов в почвах // Вестник ОГУ.-2005.
12. Черняев Н.П. Технология комбикормового производства– М.: Высшая школа, 1985.-255с.
13. Кретович В.Л. Биохимия растений. – М.: Высшая школа, 1997.– 445с.