

ПОЭТАПНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЧВ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ИХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В.Н. Гукалов, к.б.н., В.И. Савич, д.с.-х.н., Н.А. Трифонова, РГАУ-МСХА

Показано, что при загрязнении почв тяжелыми металлами происходят последовательные изменения свойств почв, микробиологической активности, pH, Eh, электрического сопротивления, содержания водорастворимых соединений NO_3 , NH_4 , Pb, Ca, Ni, Zn, K. Изменение отдельных свойств, процессов и режимов почв под влиянием загрязнения тяжелыми металлами может оказать большее негативное влияние на компоненты экологической системы, чем концентрация тяжелых металлов.

Ключевые слова: тяжелые металлы, загрязнение, плодородие, эволюция свойств почв.

Оценка содержания тяжелых металлов в почвах особенно, их подвижных и водорастворимых форм, имеет большое практическое значение [1, 2]. Содержание подвижных форм соединений тяжелых металлов определяет степень загрязнения ими сельскохозяйственной продукции, водной и воздушной среды [3-5].

В проведенных исследованиях установлено закономерное изменение содержания тяжелых металлов по почвенному профилю, в почвах разных элементов ландшафта, в поверхностных водах, кормах, продуктах животноводства, в навозе [6].

Показана целесообразность оценки степени загрязнения почв тяжелыми металлами с учетом скорости их перехода из почвы в раствор, депонирующей способности почв по отношению к тяжелым металлам, содержания в почве положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений тяжелых металлов [7, 8]. Установлено закономерное изменение содержания подвижных форм тяжелых металлов в сезонной динамике [6].

Изменение содержания тяжелых металлов в почвах, особенно подвижных и водорастворимых форм, обусловлено: 1) осадкообразованием; 2) ионным обменом; 3) комплексообразованием; 4) поглощением растениями, микробами, грибами; 5) испарением из почв; 6) миграцией в нижние горизонты почвы и за пределы почвенного профиля; 7) транспирацией из растений; 8) привносом с удобрениями, мелиорантами, пестицида-

ми; 9) антропогенным загрязнением из водной и воздушной среды [8].

При воздействии тяжелых металлов на почву и растения происходят последовательные деградиационные изменения: 1) изменение скорости ответных реакций системы на внешние воздействия; 2) изменение адекватности ответных реакций системы на внешние воздействия; 3) изменение энергетики процессов; 4) изменение вещественного состава; 5) изменение математических структурных взаимосвязей между компонентами системы; 6) нарушение процессов саморегулирования; 7) изменение на генетическом уровне [9].

На одну и ту же почву нельзя воздействовать дважды. Любое последовательное воздействие, следующие реакции происходят на почве с измененными свойствами. Тяжелые металлы влияют на различные компоненты экологической системы. При этом изменяется и взаимовлияние этих компонентов друг на друга.

Объект исследования – черноземы предкавказские карбонатные сверхмощные малогумусированные глинистые на карбонатном лессовидном суглинке [6].

Методика. Она состояла в оценке содержания водорастворимых форм Pb, Ni, Ca, Zn, K в исследуемых черноземах при загрязнении их в модельном опыте свинцом и никелем [$100 \text{ мг Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NiSO_4 на 100 г почвы] и компостировании в условиях оптимальной и избыточной влажности от 1 до 4 нед. Одновременно в почвах определяли сопротивление, pH, Eh, содержание соединений NO_3 , NH_4 (9). Для сравнения аналогичные исследования осуществлены на дерново-подзолистых почвах [10]. Проведены 4 модельных опыта.

Результаты исследований и их обсуждение. Данные первого модельного опыта приведены в таблице 1.

Как видно из представленных данных, загрязнение почв свинцом привело к увеличению в них содержания его подвижных форм. При этом в деградированном

черноземе (дегумифицированном) изменение содержания подвижных форм соединений свинца значительно выше, чем в черноземе более гумусированном (соответственно, в 3,2 и 13,2 раза).

1. Содержание водорастворимых форм поливалентных катионов в исходных образцах чернозема и после загрязнения их свинцом, мг/л

Почва	Pb	Ni	Fe	Mn	Zn	Cu
Чернозем (контроль)	0,06	0,01	0,004	0,016	0,004	0,049
Чернозем+ Pb	0,19	-	0,03	0,02	-	0,017
Чернозем деградированный (контроль)	0,08	0,02	0,02	0,012	-	0,068
Чернозем деградированный+ Pb	1,06	-	0,05	0,19	-	0,025

Загрязнение почв одним тяжелым металлом приводит к изменению подвижности других тяжелых металлов. Это обусловлено как поглощением свинца на сорбционных местах, ранее занятых Fe, Mn, Ni, Zn, Cu, так и индуктивным эффектом поглощенных катионов. Положительно заряженные соединения свинца оттягивают электроны от других сорбционных мест. Это приводит к уменьшению плотности заряда ацидоидов ППК и, как следствие, к увеличению подвижности других катионов.

Данные второго модельного опыта приведены в таблице 2.

2. Изменение содержания водорастворимых соединений Ca, Pb, Fe, K в почвах при их загрязнении свинцом, мг/л

Почва	Pb	Fe	Ca	K
Чернозем деградированный	0,035	0,091	53,85	4,2
	0,015	0,239	58,13	6,0
Чернозем	0,56·100	0,066	54,53·100	24,0
Чернозем + Pb	1,18·100	0,095	52,61·100	53,2
Чернозем деградированный + Pb				

Почвы этого опыта в большей степени загрязнены свинцом, чем в опыте 1. При этом при загрязнении одинаковой дозой свинца содержание его подвижных форм больше изменилось в деградированном черноземе с меньшей емкостью поглощения. В этой же почве при загрязнении больше изме-

нилось и содержание подвижных форм железа и калия. Данные третьего модельного опыта приведены в таблице 3.

3. Изменение содержания водорастворимых форм соединений Ni, Pb, Zn в зависимости от продолжительности их компостирования при загрязнении никелем и свинцом, мг/л (5 г почвы + 25 мл H₂O)

Объект исследований	Ni ²⁺	Pb	Zn
Почва + Ni 1	5,20±2,5	0,10±0,1	0,19±0,07
2	9,00±3,4	0,21±0,1	0,32±0,18
Почва + Pb 1	0,05±0,05	0,04±0,01	0,40±0,15
2	< 0,01	0,58±0,59	0,16±0,09
Почва: подзолистая A ₂ + Ni 1	6,90	0,00	0,20
2	15,70	0,00	0,97
чернозем Ap + Ni 1	1,20	0,00	0,06
2	0,74	0,03	0,16
подзолистая A ₂ + Pb 1	0,00	0,05	0,18
2	0,00	0,07	0,46
чернозем Ap + Pb 1	0,29	0,04	0,05
2	0,03	0,07	0,04

*) 5 г почвы + 50 мл H₂O.

Примечание. 1 – определение через 1 нед, 2 – через 2 нед.

Как видно из представленных данных, загрязнение почв никелем привело к увеличению содержания с течением времени водорастворимых соединений Ni, Pb, Zn. Загрязнение почв свинцом увеличило содержание водорастворимой формы этого элемента, возрастающее при увеличении продолжительности взаимодействия.

Почвы с разной емкостью поглощения различаются, как по содержанию водорастворимых форм Ni, Pb, Zn при внесении в почвы Ni и Pb, так и по степени изменения их подвижности в зависимости от продолжительности компостирования почв.

Данные четвертого модельного опыта приведены в таблице 4.

4. Изменение свойств почв, загрязненных свинцом, в зависимости от продолжительности их компостирования в условиях оптимальной и избыточной влажности

Показатель	Все варианты	Чернозем		Дерново-подзолистая почва	
		опт. W	изб. W	опт. W	изб. W
pH	1	7,7±0,03	7,7±0,1	7,6±0,0	7,7±0,0
	2	7,8±0,05	8,0±0,1	7,7±0,1	7,8±0,1
Eh, mv	1	315,5±5,6	319,5±19,7	323,0±8,1	315,5±5,5
	2	319,2±6,2	340,7±8,3	326,7±4,6	316,0±11,0
NO ₃	1	26,2±7,9	25,0±20,2	12,0±1,0	20,0±5,0
	2	10,1±3,2	2,5±0,5	4,0±3,0	11,5±2,5
Соппротивление (R)	1	0,41±0,06	0,24±0,05	0,46±0,03	0,54±0,02
	2	0,21±0,06	0,29±0,11	0,05±0,01	0,16±0,10
Pb, мг/л	1	0,06±0,02	0,01±0,01	0,12±0,07	0,05±0,01
	2	0,03±0,01	0,09±0,04	0,03±0,01	0,16±0,09
Zn «	1	0,13±0,08	0,05±0,04	0,07±0,03	0,03
	2	0,27±0,07	0,10±0,02	0,37±0,12	0,15±0,07
Ca «	1	36,5±11,0	25,7±4,2	54,5±45,9	35,0±24,6
	2	19,3±3,6	32,4±2,6	11,0±0,9	8,1±2,5

Примечание. 1 – исходные показатели, 2 – средние показатели через 2 и 4 нед.

Как видно из представленных данных, с увеличением продолжительности взаимодействия почв со свинцом происходит подщелачивание среды, что характерно для непромывного типа водного режима. Величины окислительно-восстановительного потенциала (мв по ХСЭ) изменились за время компостирования незначительно, что, очевидно, связано с угнетением микрофлоры.

В связи со значительным варьированием показателей в отдельных объектах опыта, перспективно для оценки

тенденций изменения свойств почв в зависимости от продолжительности компостирования использовать непараметрические критерии различия. Так, по полученным данным, с оценкой всех вариантов значение pH за 1-4 нед возросло в 14 случаях из 16, величина Eh – в 5 случаях из 16, сопротивление уменьшилось в 5 случаях из 8, содержание водорастворимых соединений свинца – в 3 случаях из 16, содержание цинка возросло в 12 случаях из 16. В почвах, компостированных в ус-

ловиях избыточного увлажнения, по сравнению с почвами оптимального увлажнения, отмечается тенденция к подщелачиванию, к меньшей величине Eh, что соответствует теоретическим представлениям.

Установленные зависимости подтверждаются и ранее полученными данными. Так, в контрольном варианте активность $\text{NO}_3 \cdot 10^{-4}$ моль/л была $1,0 \pm 0,17$, при внесении Pb в дозе 200 мг/кг – $0,84 \pm 0,05$, а в дозе Pb 7000 мг/кг – $0,5 \pm 0,01$ [8]. В контрольном варианте соотношение групп микроорганизмов, развивающихся на МПА и КАА, было 3,0, а при загрязнении почвы свинцом – 0,1.

Биологические объекты, развивающиеся при избытке тяжелых металлов, частично адаптируются к ним и в дальнейшем могут развиваться при больших концентрациях ТМ. Так, корни растений одуванчика, выросшего на загрязненной почве, содержали больше тяжелых металлов, чем выросшего на чистых почвах, но меньше их поглощали из питательного раствора, загрязненного тяжелыми металлами.

При загрязнении почв тяжелыми металлами протекает ряд последовательных реакций в микроорганизмах, почвах, почвенных растворах, в растениях по типу ионного обмена, осадкообразования, комплексообразования, конкурирующего комплексообразования. При этом сначала протекают более быстрые реакции, а затем образуются более термодинамически устойчивые соединения.

Загрязнение почв тяжелыми металлами служит запускающим механизмом для ряда последовательных реакций деградации почв, которые имеют такое же экологическое значение, как и само содержание тяжелых металлов (это изменение pH среды, микробиологической и ферментативной активности, гумусированности, структурообразования и последующих реакций).

Влияние тяжелых металлов на свойства почв происходит последовательно, воздействие осуществляется поэтапно: сначала на одни компоненты, а затем опосредованно на другие.

Так, по полученным данным [8], в черноземе в контрольном варианте при содержании Pb в почвенном растворе 0,12 мг/л интенсивность фотосинтеза растений была $9,16 \pm 0,14$ ммоль/(м²·сек), а при содержании Pb 0,27 мг/л – $3,54 \pm 0,39$. При добавлении свинца в корм дрожифилы произошли и генетические изменения. Количество двойных мозаичных пятен на крыле увеличилось в 10 раз.

По полученным ранее данным [8-10], в выщелоченном черноземе активность NO_3 , мг/л $\cdot 10^4$, составляла через 15 мин и 3 сут, соответственно, $11,45 \pm 0,91$ и $0,83 \pm 0,1$; при добавлении в почвы Pb в дозе 200 мг/кг – $9,58 \pm 1,89$ и $0,60 \pm 0,02$; в дозе 7000 мг/кг – $9,46 \pm 1,02$ и $8,49 \pm 0,37$; в дозе 70000 мг/кг, соответственно, $13,5 \pm 1,7$ и $10,3 \pm 0,6$.

Содержание NH_4 , мг/л $\cdot 10^4$ изменилось за этот же промежуток времени по указанным вариантам, соответственно, от $15,3 \pm 3,7$ до $4,2 \pm 0,06$; от $8,7 \pm 0,9$ до $3,9 \pm 0,1$; от $23,0 \pm 6,8$ до $3,3 \pm 0,1$; от $21,2 \pm 3,3$ до $12,6 \pm 0,5$.

Как видно из представленных данных, с увеличением продолжительности взаимодействия свинца с почвой содержание в растворах NO_3 и NH_4 резко уменьшилось. Следует отметить кратковременное увеличение содержания NH_4 в растворе при воздействии на почву высоких доз свинца.

Изменение содержания в почвенных растворах NO_3 и NH_4 с увеличением продолжительности взаимодействия обусловлено как буферными свойствами почв, так и их микробиологической активностью. При этом темп изменения в почвенном растворе концентрации NO_3 и NH_4 различается. Так, при загрязнении почв свинцом (200 мг/кг) в дерново-подзолистой почве за указанное время взаимодействия концентрация NO_3 изменилась в 6,3 раза, NH_4 – в 7,4 раза, в черноземе, соответственно, в 16,0 и 2,2 раза.

При увеличении концентрации свинца до 7000 мг/100 г концентрация NO_3 в дерново-подзолистой почве изменилась за время взаимодействия в 6,7 раза, а NH_4 – в 9,2 раза. В черноземе эти изменения равны, соответственно, 1,1 и 7,0 раз.

С нашей точки зрения, при действии токсикантов на почву будет проявляться закон убывающей отдачи, когда при достижении определенной степени загрязнения дальнейшее загрязнение изменяет свойства почв по величине $\Delta Y / \Delta X$ в меньшей степени.

Выводы. Проведенные исследования показали, что при загрязнении почв тяжелыми металлами Pb, Ni происходит последовательное изменение свойств почв, микробиологической активности pH, Eh, содержания водорастворимых соединений NO_3 , NH_4 , Pb, Ca, Ni, Zn, K. Характер изменения свойств почв, загрязненных тяжелыми металлами, в зависимости от продолжительности взаимодействия различается для образцов, компостированных в условиях оптимального и избыточного увлажнения, для почв разной степени гумусированности, pH, емкости поглощения. Последовательное изменение отдельных свойств почв, процессов и режимов под влиянием загрязнения почв тяжелыми металлами может оказать большее негативное влияние на компоненты экологической системы, чем концентрация тяжелых металлов. Это необходимо учитывать при уточнении деградации почв и степени загрязнения.

Содержание тяжелых металлов (ТМ) в почвах последовательно изменяет свойства (С), процессы (П) и режимы почв (Р):

$C = f(kTM)$; $P = f(kTM)$; $P = f(kTM)$, где k – степень влияния конкретных тяжелых металлов на конкретные свойства, процессы и режимы почв на разных иерархических уровнях.

Литература

1. Варшал Г.М., Велюханова Т.К. и др. Химические формы элементов в объектах окружающей среды и методы их определения. - М.: Изв. ТСХА, 1992. Вып. 3. - С. 157-170.
2. Воробьева Л.А. Методические указания по расчету диаграмм растворимости соединений. - М.: МГУ, 1986. - 71 с.
3. Дабахов М.В., Дабахова Е.В., Титова В.И. Тяжелые металлы: экотоксикология и проблемы нормирования. - Н.Новгород: ВВАГС, 2005. - 165 с.
4. Мотузова Г.В. Принципы и методы почвенно-химического мониторинга. - М.: МГУ, 1988.
5. Черных Н.А., Овчаренко М.М. Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах. - М.: Агроконсалт, 2002. - 200 с.
6. Гукалов В.Н. Трансформация валовых и подвижных форм тяжелых металлов в агроландшафтных системах. - Краснодар: КГАУ, 2014. - 219 с.
7. Карпущин А.И., Сычев В.Г. Комплексные соединения органических веществ почв с ионами металлов. - М.: ВНИИА, 2005. - 188 с.
8. Савич В.И., Седых В.А., Никиточкин Д.Н. Агроэкологическая оценка состояния свинца в системе почва-растение. - М.: ВНИИА, 2012. - 355 с.
9. Савич В.И. Физико-химические основы плодородия почв. - М.: РГАУ-МСХА, 2013. - 431 с.
10. Панов Н.П., Савич В.И., Шестаков Е.И. Экологически и экономически обоснованные модели плодородия почв. - М.: ВНИИА, 2014. - 379 с.

STEPWISE CHANGES OF SOIL PROPERTIES UNDER CONTAMINATION WITH HEAVY METALS

V.N. Gukalov, V.I. Savich, N.A. Trifonova

Russian State Agrarian University–Moscow Agricultural Academy, ul. Timiryazeva 49, Moscow, 127550 Russia

It has been shown that soil contamination with heavy metals causes sequential changes of soil properties; microbiological activity; pH; Eh; electrical resistance; and the contents of water-soluble compounds of NO₃, NH₄, Pb, Ca, Ni, Zn, and K. Sequential changes of separate properties, processes, and regimes of soils under the effect of contamination with heavy metals can exert more negative influence on the ecosystem components than the concentrations of heavy metals do.

Keywords: heavy metals, contamination, fertility, evolution of soil properties