

АГРОХИМИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК

ВЕДЕНИЕ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
НА РАДИАЦИОННО
ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЕРРИТОРИЯХ

ПРОБЛЕМЫ АГРОЭКОЛОГИИ

УДОБРЕНИЕ И УРОЖАЙ

РАБОТЫ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

2009

2

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ МЫШЬЯКА В ПОЧВЕ

Л.В. Кирейчева

ГНУ ВНИИГиМ им. А.Н. Костякова РАСХН

О.Б. Хохлова

ФГОУ ВПО «Ярославская государственная медицинская академия»

Мышьяк повсеместно распространен в природе, его формы обладают высокой подвижностью, хорошо растворимы в воде, поэтому он существует в состоянии постоянного обмена между гидросферой, литосферой, атмосферой и биосферой. Мышьяк относят одновременно и к условно-токсичным, и к условно-необходимым элементам. Следовательно, в решении проблемы ликвидации мышьяковистых загрязнений в почве, растениях и грунтовых водах важно соблюдать его допустимые концентрации.

Ключевые слова: мышьяк, концентрация, почва, загрязнение, ингибирующее действие, сорбент, мелиоранты, энергия прорастания, масса проростков, биохимические процессы, доза, СОРБЕКС.

Arsenic is distributed all over the nature, forms of it has high mobility, well soluble in water, therefore arsenic exists in permanent exchange between hydrosphere, lithosphere, atmosphere and biosphere. Arsenic simultaneously is ascribed as conventional toxic and conventional necessary element. Consequently, it's very important to stick to the limit concentrations of arsenic for liquidation of soil, plants and underground water's pollution.

Keywords: arsenic, concentration, soil, pollution, inhibitor activity, absorbent, ameliorant, sprouting energy, weight of sprouts, biochemical processes, doze, SORBEX.

Естественное содержание мышьяка в верхнем слое почвы, как правило, колеблется в пределах от 0,2 до 16 мг/кг (З. Цетько, 2008), среднее содержание в почве составляет 4 мг/кг (Меленцова, 2006), однако оно может достигать 66,5 мг/кг (Канада) и даже 70 мг/кг (Япония). Такое разнообразие концентраций сказывается на экологическом нормировании этого элемента. В России ориентировочно допустимые концентрации мышьяка в почвах варьируют от 2 мг/кг для песчаных и супесчаных почв до 10 мг/кг для глинистых и суглинистых, нейтральных и близких к нейтральным, в воде – от 0,01 до 0,05 мг/л, в воздухе – 30 мкг/л, в пищевой продукции от 0,2 до 0,5 мг/кг (СанПиН 2.3.2.1078-01). Исследования, проведенные в ФГУ ГСАС «Ярославская» показали, что по средним значениям валового содержания мышьяка превышение ПДК нет, но если рассматривать реперные участки, то на них есть превышение более чем в 2 раза (Соловьев, 2008).

Концентрация мышьяка в поверхностных и грунтовых водах коррелирует с общим содержанием его в поч-

ве. Коэффициент корреляции составляет 0,85-0,91 (Чандра и др., 2006). По данным З. Цетько (2008), в кормах допустимое содержание мышьяка от 5 мг/кг (зерно и фураж) до 50 мг/кг (минеральные добавки). В США для почв сельскохозяйственного назначения ПДК этого элемента равно 20 мг/кг, в Канаде – 25 мг/кг.

В решении проблемы детоксикации почвы, загрязненной тяжелыми металлами (ТМ), мышьяк занимает особое место, так как в модификациях простых веществ и различных соединениях он проявляет как металлические, так и неметаллические свойства. Пятивалентный мышьяк (As(V)) проявляет свойства неметалла и входит в состав анионных структур, также как фосфор или азот, поэтому соли арсеновых кислот сходны по свойствам с фосфатами не только в химических, но и в биохимических процессах.

Неметаллические свойства As(V) объясняют низкую эффективность органосодержащих мелиорантов (торф, компост, навоз), традиционно применяемых для детоксикации почв от ТМ. Известно, что гуминовые и фуль-



ские показатели дерново-подзолистой почвы

pH _{H2O}	C _{орг.} %	N _{общ.} %	P ₂ O ₅ , мг/100 г	K ₂ O, мг/100 г	H _{г.} мг-экв/100 г	S, мг-экв/100 г
5,9	1,28-1,44*	0,064-0,072*	50,0	70,0	0,90-1,10*	78-80*

* Данные получены Б.Н. Хохловым.

вокислоты сорбируют не более 27% As(V) (M. Grafe, 2001). Из литературных данных (З. Цетько, 2003) известно, что сорбция соединений As(V) другими сорбентами (древесный уголь, известняк, компост, ил и цеолит) незначительна. Изменение содержания калия в растениях, выращенных на почве, загрязненной мышьяком служит косвенным доказательством влияния мышьяка на активизацию энергетического обмена в клетках растений, так как фосфаты (в том числе АТФ) функционируют в клетке в виде анионных форм, связанных преимущественно с катионами калия (З. Цетько и др., 2008). В зависимости от особенностей физиологии того или иного вида растений влияние мышьяка различно. Однако активный рост кукурузы и необходимость больших энергетических затрат на синтез белка, рост и деление клеток позволяют привести результаты проведенного в Польше исследования в качестве примера действия различных сорбентов на влияние мышьяка на физиологические процессы в растениях (рисунок).

Для сорбции анионных форм мышьяка целесообразно использовать мелиоранты с высокой емкостью катионного обмена, содержащие в катионном комплексе Fe(III), Ca(II), Mg(II). Известны также опыты снижения содержания подвижных форм мышьяка в почве при использовании в качестве сорбента бентонитовой глины. По данным Нгуен Суан Хая (2006) доза бентонита 6,75 мг/кг снижает содержание подвижных форм мышьяка с 3,54 мг/кг до 2 мг/кг. Следовательно, мышьяк может быть как в катионной, так и в анионной форме. Поэтому для изучения процессов иммобилизации мышьяка в почве в качестве сорбента мы использовали СОРБЭКС, созданный во ВНИИГиМ на основе карбонатного сапропеля с высоким содержанием аморфного кремнезема и соединений кальция (Кирейчева, 1993).

СОРЕБЭКС представляет собой смесь карбонатного сапропеля (62% по массе), цеолита (25%) и сульфата алюминия (10%) и обладает высокой емкостью катионного обмена (256 мг/100 г). Исследования проводили на дерново-подзолистой суглинистой почве, агрохимическая характеристика которой представлена в таблице 1.

Методика опыта. В чашки Петри помещали навеску почвы 10 г. Почву перемешивали с песком в соотношении 1:1, заливали 8 мл раствора арсената натрия NaH₂AsO₄ различной концентрации из расчета модельных загрязнений 20, 40, 80 мг/кг. После внесения соли

почву подвергали экспозиции в течение 1 часа. Затем добавлялась навеска сорбента СОРБЭКСа 0,04 г из расчета дозы 1 кг/м² почвы. После внесения сорбента почву повторно подвергали экспозиции 1 час. Семена пшеницы сорта Московская-39 откалибровывали по размеру и весу. Навески семян 4,9 г (100 штук) обрабатывали раствором 0,5% KMnO₄ в течение 2-3 минут и равномерно распределяли во влажную почву. Сверху засыпали равномерным слоем песка 0,5 см. Чашки закрывали и ставили в термостат при температуре 28°C. Варианты опыта: 1. Контроль; 2. As 20 мг/кг; 3. As 20 мг/кг + сорбент; 4. As 40 мг/кг; 5. As 40 мг/кг + сорбент; 6. As 80 мг/кг; 7. As 80 мг/кг + сорбент. Опыт проводили в 4-х кратной повторности в течение 14 суток. После появления проростков чашки открывали и ставили на свет. На третий день определяли энергию прорастания семян по количеству всходов, после 7 дней растения срезали, подсчитывали их количество, проростки взвешивали и помещали в сушильный шкаф на 48 часов при температуре 60°C. Затем сухой материал повторно взвешивали и доводили до постоянного веса (воздушно-сухого состояния).

Обсуждение результатов. В течение первых трех дней отрицательного влияния мышьяка на прорастание семян не наблюдалось, а СОРБЭКС в течение этого времени снижал энергию прорастания семян во всех вариантах опыта на 20-30% (табл. 2). Через 7 дней наблюдается тенденция ингибирования энергии прорастания семян во всех вариантах. Энергия прорастания снижается тем активнее, чем выше концентрация мышьяка. В вариантах с минимальной и средней дозами мышьяка энергия прорастания была примерно на 10% ниже, чем в контроле, в варианте с максимальной (80 мг/кг) дозой As – на 30%. Одновременно с этим начинает проявляться положительное действие сорбента: энергия прорастания семян во всех вариантах опыта не снижается, остается на уровне контроля, на первом этапе наблюдается ингибирующее действие СОРБЭКСа.

Через 14 дней в вариантах с дозами As (V) до 40 мг/кг без СОРБЭКС наблюдалась тенденция к повышению урожайности в среднем с 1,54 до 2,20 г/сосуд (таблица 3). При внесении As в количестве 80 мг/кг появляется тенденция к снижению урожайности проростков, зеленая масса растений уменьшается до 1,48 г/сосуд. Масса сухого вещества проростков изменялась в вариантах опыта, так же как и зеленая масса: на контроле 0,25 г,

2. Энергия прорастания семян пшеницы в почве, загрязненной мышьяком при наличии и отсутствии сорбента СОРБЭКС, шт. на сосуд (среднее значение)

Вариант	Энергия прорастания			
	3 день		7 день	
	без СОРБЭКС	с СОРБЭКС	без СОРБЭКС	с СОРБЭКС
Контроль	71	71	84	84
As, 20 мг/кг	74	57	77	86
As, 40 мг/кг	73	51	75	81
As, 80 мг/кг	66	51	59	84
НСР ₀₅	15	18	27	23

3. Влияние СОРБЭКС при действии мышьяка на урожайность проростков пшеницы

Вариант	Зеленая масса, г		Сухое вещество, г	
	без СОРБЭКС	на СОРБЭКС	без СОРБЭКС	на СОРБЭКС
Контроль	1,538	1,538	0,246	0,246
As, 20 мг/кг	2,113	2,318	0,314	0,329
As, 40 мг/кг	2,204	1,93	0,309	0,316
As, 80 мг/кг	1,483	0,977	0,259	0,165
НСР ₀₅	0,85	0,73	0,098	0,104

в вариантах As-20 и As-40 – 0,31 г; в варианте As-80 – 0,26 г/сосуд. Максимальная доза мышьяка снизила, а наименьшая и средняя дозы повысили урожайность растений. При использовании СОРБЭКС изменение урожайности, как зеленой массы проростков, так и сухого вещества имеет те же тенденции, но изменения становятся более значимыми и статистически достоверными (таблица 3).

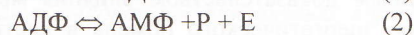
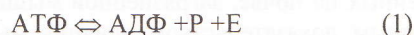
Максимальная зеленая масса проростков была получена в варианте As-20 на СОРБЭКСе – 2,32 г, что выше, чем в этом же варианте без сорбента. Минимальный урожай – в варианте As-80 при внесении сорбента – 0,98 г, что ниже, чем в аналогичном варианте без СОРБЭКС. Такие же тенденции наблюдаются и при изменении массы сухого вещества.

Таким образом, низкие и средние дозы As(V) – 20 и 40 мг/кг повышают урожайность растений, а высокие – 80 мг/кг снижают массу проростков. Аналогичные результаты для томатов были получены в Болгарии: доза мышьяка до 50 мг/кг почвы оказывала стимулирующее влияние на рост томатов. Дозы мышьяка 50-100 мг/кг снижали урожайность растений (Е. Митева, 2002).

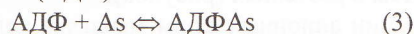
Анализируя влияние СОРБЭКС на энергию прорастания семян в почве, загрязненной различными дозами мышьяка, можно предположить, что высокое содержание в СОРБЭКС аморфного кремнезема и кальция на первом этапе способствует иммобилизации подвижных форм As(V), что снижает негативное влияние мышьяка на энергию прорастания семян пшеницы.

Рассматривая влияние СОРБЭКС на урожайность проростков пшеницы на почве, загрязненной мышьяком, можно утверждать, что СОРБЭКС является катализатором действия соединений As(V) на биохимические процессы, связанные с ростом растений в течение первых двух недель вегетации. Основанием служит состав СОРБЭКС: в нем содержатся соединения алюминия, марганца, железа и других элементов, являющихся катализаторами многих химических превращений.

Результаты эксперимента также показали, что средние и низкие дозы мышьяка оказывают положительное влияние на урожайность проростков пшеницы. Теоретическое обоснование может быть дано следующее. Энергия (Е) на все жизненно важные процессы в клетке выделяется при гидролизе аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) до аденозиндифосфорной кислоты (АДФ) и фосфата (Р), а затем до аденозинмонофосфорной кислоты (АМФ) и фосфата:



Данные реакции обратимы, на состояние равновесия влияет концентрация исходных веществ и продуктов реакции. Увеличение концентрации АТФ, так же как и снижение концентрации АДФ приводит к смещению равновесия системы в сторону высвобождения энергии и наоборот. Арсенаты (As) в клетках конкурируют с фосфатами, образуя сложноэфирные связи с органическими веществами в процессе окислительного фосфорилирования и ангидридные связи в процессе синтеза аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) из аденозинтрифосфорной кислоты (АДФ).



Арсенат встраивается вместо концевой фосфата в молекулу АДФ, превращая ее в АДФAs. В результате происходит снижение концентрации АДФ, что в свою очередь способствует дальнейшему гидролизу АТФ и высвобождению энергии и фосфатов. Следствием является активизация таких биологически важных функций, как синтез белка и роста растений. Этот эффект наблюдается при дозах мышьяка 20-40 мг/кг. Однако количество АТФ в клетке не безгранично. При интенсивном гидролизе ее запасы исчерпываются, начинается стадия угнетения жизненно важных процессов, которая проявляется снижением роста и урожайности растений. Наблюдается токсическое действие высоких доз мышьяка. В вариантах с СОРБЭКС эти явления становятся более наглядными и статистически достоверными. Катализаторы изменяют скорость, но не смешают равновесие реакций, поэтому, в вариантах на СОРБЭКС повышение и снижение урожайности становится статистически достоверным.

Исследования эффективности применения природного сорбента СОРБЭКС показали, что при дозе мышьяка до 40 мг/кг почвы происходит увеличение массы проростков примерно в 1,5 раза. Дальнейшее увеличение дозы мышьяка до 80 мг/кг оказывает заметное токсическое действие. Теоретически обоснованный механизм влияния арсенатов на рост и развитие растений позволяет рекомендовать внесение на загрязненных почвах наряду с СОРБЭКС повышенных доз фосфорных удобрений для вытеснения фосфатами арсенатов из обмена веществ в клетках растений.