

УДК 631.416.1:631.416.2

*Т.Ф.Яковишина***ЕКОЛОГІЧНА ОЦІНКА ВПЛИВУ
СОРБЕНТ-МЕЛІОРАНТІВ НА
АГРОХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ
РОДЮЧОСТІ ПРИ ДЕТОКСИКАЦІЇ
ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ҐРУНТІ***Придніпровська державна академія будівництва та архітектури,
Дніпропетровськ*

Вивчено токсичний вплив важких металів і стабілізуючу дію сорбент-меліорантів на агрохімічні показники родючості чорнозему звичайного. Забруднення ґрунту важкими металами сприяло збільшенню амонійних та нітратних форм азоту, рухомих форм калію, при зниженні вмісту мінеральних форм фосфору та ступеня рухомості фосфатів в ґрунтовому розчині. Навпаки, застосування сорбент-меліорантів призводило до зменшення нітратів та підвищення вмісту рухомих фосфатів в ґрунті.

Изучено токсичное влияние тяжелых металлов и стабилизирующее действие сорбент-мелиорантов на агрохимические показатели плодородия чернозема обыкновенного. Загрязнение почвы тяжелыми металлами способствовало увеличению аммонийных и нитратных форм азота, подвижных форм калия, при снижении содержания минеральных форм фосфора и степени подвижности фосфатов в почвенном растворе. Наоборот, применение сорбент-мелиорантов приводило к уменьшению нитратов и увеличению содержания подвижных фосфатов в почве.

Вступ

Значний техногенний пресинг на навколишнє середовище сприяє глобальному характеру забруднення важкими металами (ВМ). Надходячи у ґрунт в надлишкових кількостях ВМ здатні змінювати його властивості, що в першу чергу відбивається на біологічних та біохімічних процесах, і вже потім, як наслідок, призведе до зміни вмісту рухомих форм елементів мінерального живлення рослин, тобто до втрати родючості. Для детоксикації ВМ в техногенно забруд-

нених чорноземах звичайних запропоновано багато методів [1-3], але найбільший ефект спостерігається при поєднанні внесення сорбент-меліорантів, з вирощуванням сільськогосподарської культури-фітостабілізатора, толерантної до дії цих токсикантів. Тому метою роботи була екологічна оцінка впливу сорбент-меліорантів на агрохімічні показники родючості, насамперед, на рухомість макроелементів, при хімічній детоксикації ВМ в ґрунті.

Умови та методика проведення досліджень

Дослідження проводились протягом 2003-2005 рр. на Ерастівській дослідній станції Інституту зернового господарства УААН. Ґрунт – чорнозем звичайний малогумусний важкосуглинковий, з наступними агрохімічними показниками: вміст гумусу (за І.В. Тюрніним) 3,5–4,0%, загального азоту 0,20–0,23%, фосфору 0,10–0,12%, валовий вміст калію 2,0–2,3%. Кількість легкогідролізованого азоту (за І.В. Тюрніним і М.М. Кононовою) 10,0 – 11,4 мг на 100 г сухого

ґрунту при можливості поповнення його доступних форм за рахунок нітрифікаційної здатності (за Кравковим) – 2,4–2,8 мг на 100 г ґрунту. Вміст рухомих форм фосфору в орному шарі становить 8,8–9,8 мг, калію 14,3–15,4 мг у 100 г ґрунту (метод Ф.В. Чирікова). Валовий вміст мікроелементів такий: Zn – 38,8–40,4; Mn – 473,0–484,0; Cu – 12,5–14,2; Co – 8,0–8,3; Fe – 835,0–845,0; Pb – 32,4–33,1; Cd – 0,38–0,39 мг/кг ґрунту і відповідно рухомих форм, що складають невеликий відсоток від валових: рухомого Zn – 0,96–1,20; Cu – 0,13–0,15; Co – 0,42–0,48; Mn – 57,5–63,8; Fe – 27,6–28,0; Pb

– 0,05–0,10; Cd – 0,10–0,11 мг/кг. Реакція ґрунтового розчину близька до нейтральної (рН 6,75).

В орному шарі ґрунту моделювали дуже небезпечний рівень забруднення ВМ (за В.Б.Льїним, 1995) у 5 ГДК. Аерогенне забруднення ґрунту здійснювали шляхом обприскування водним розчином нітратних солей Cd, Pb і Zn з наступною заробкою в ґрунт під передпосівну культивуацію. У мікропольовому досліді як культуру-фітостабілізатор використовували просо сорту Миронівське 51 [4], а як меліоранти – органо-мінеральні добрива (ОМД) (1,5 ц/га), крейду (1,5 ц/га), біогумус (1,0 ц/га), K_2S та K_2CO_3 з розрахунку в 1,5 раза більше необхідної кількості для повного хімічного зв'язування катіонів VM^{2+} у ґрунті. Технологія вирощування проса загальноприйнята для

зони. Площа ділянки складала 1 м², ширина захисних смуг – 1,0 м, повторність досліду чотириразова. Буферну здатність ґрунту визначали згідно методики В.Б.Льїна [5]. Зміну агрохімічних показників родючості чорнозему звичайного вивчали за методами: вміст амонійного азоту – за Неслером колориметрично; нітратного азоту – спектрофотометрично; рухомих форм фосфору і калію – за Чириковим; ступінь рухомості фосфатів – за Карпінським і Замятіною; рухомих форм ВМ – у витягу ААБ рН 4,8 на атомно-абсорбційному спектрофотометрі.

Математична обробка експериментальних даних здійснювалась методами дисперсійного та регресійного аналізів згідно з методиками Б.А.Доспехова (1985) та Г.Ф.Лакіна (1990) з використанням пакета Excel-97.

Результати досліджень

Вміст в ґрунті рухомих форм ВМ визначався буферною здатністю чорнозему звичайного, дією сорбент-меліорантів та виносом рослинами, який залежав від ступеня толерантності сільськогосподарської культури. Просо сорту Миронівське 51 – сильний фітостабілізатор, тому винос ВМ істотно не впливав на рівень рухомості цих токсикантів в ґрунті [4]. Буферна здатність ґрунту, яка відображає його екологічний потенціал інактивації катіонів VM^{2+} , за сумою балів: вміст гумусу – 4,0 (3,5 балів), фізичної глини – 57,0 % (15 балів), R_2O_5 – 5,5 (7 балів), карбонатів – 0,4 (1,5 балів), рН – 6,75 (10 балів) відповідала підвищеному ступеню буферності (37 балів).

Внесені меліоранти зв'язували рухомі форми ВМ і тим самим перешкождали їх поглинанню кореневою системою рослин (таблиця 1). Серед вивчаємих сорбент-меліорантів найбільш ефективними виявились K_2CO_3 та K_2S , які знижували вміст рухомого Pb^{2+} в ґрунті в середньому на 58 %, Cd – 64 %, Zn – 61 % в порівнянні до забруднених варіантів, а найменш ефективним внесення крейди, що пояснюється її недостатньою кількістю для повного зв'язування VM^{2+} . При визначенні дози внесення крейди було б доцільно користуватися методикою розрахунку K_2CO_3 та K_2S , тобто брати еквівалентно до рівня забруднення. ОМД, принцип дії яких міститься в зв'язуванні рухомих

форм ВМ органічною складовою і використанням рослинами, як додаткового джерела живлення мінеральної складової цих добрив, проте, як і біогумус, займали середню позицію, вміст рухомого Cd знижувався до 49 %, Pb – 41 %, Zn – 43 %.

Забруднення ґрунту ВМ порушувало співвідношення між $N-NH_4$ та $N-NO_3$, що пов'язано з інтенсивністю мікробіологічних процесів мобілізації та іммобілізації цього елемента. Крім того збільшення $N-NH_4$ на 11,1-25,6 % в порівнянні з контролем 5,1 мг/100 г ґрунту може бути наслідком витіснення катіонами VM^{2+} необмінно закріпленого NH_4^+ із ГПК (таблиця 2). Не дивлячись на інгібування процесу нітрифікації кількість нітратів на забруднених ВМ варіантах в нашому випадку не зменшувалась тому що, по-перше, активність бактерій денітрифікаторів *Pseudomonas*, *Micrococcus* та інш., пригнічувалась ще в більшій мірі, а, по-друге, кількістю аніона, який надійшов з нітратною формою забруднювача $VM(NO_3)_2$. Так, з розрахунку на 1 м² надходило на варіант з Cd – 5,9 г, Pb – 33,6 г, Zn – 335,8 г NO_3^- . В порівнянні із значенням на контролі 1,83 мг/100 г ґрунту, вміст $N-NO_3$ збільшувався до 26 %. Протягом всього періоду вегетації спостерігалось інтенсивне поглинання азотмістячих сполук кореневою системою рослин, і, як наслідок, збільшення вмісту цього елемента в рослинах, відомо що білковий

азот виконує захисну функцію, а саме: бере участь в детоксикації ВМ в рослинній тканині.

Внесення меліорантів сприяло зменшенню амонійного та нітратного азоту в ґрунті

порівняно до показників забруднених варіантів. В найбільшій мірі це відзначалось при внесенні K_2CO_3 , K_2S та біогумусу, не дивлячись на те, що останній містить в своєму складі 9 % обмінного азоту.

Таблиця 1 - Вміст рухомих форм ВМ в орному шарі при застосуванні сорбент-меліорантів (середнє за 2003-2005 рр.), мг/кг ґрунту

Варіант	ВМ			
	2003 р.	2004 р.	2005 р.	Середнє
Кадмій				
Контроль	0,10	0,11	0,11	0,11
Cd	7,79	7,61	7,49	7,60
Cd + ОМД	4,09	3,87	3,61	3,89
Cd + біогумус	3,86	3,68	3,38	3,67
Cd + крейда	4,66	4,44	4,18	4,46
Cd + K_2CO_3	2,89	2,69	2,44	2,70
Cd + K_2S	2,97	2,74	2,51	2,77
Fфакт	59,8	67,9	67,0	
F _{0,05}	2,6	2,6	2,6	
НСР _{0,95} , мг/кг	0,19	0,11	0,24	
P, %	0,94	0,95	2,09	
Свинець				
Контроль	0,06	0,08	0,07	0,07
Pb	82,90	82,60	82,00	82,50
Pb + ОМД	59,40	58,80	58,50	58,90
Pb + біогумус	53,10	52,50	52,20	52,60
Pb + крейда	64,60	64,30	63,70	64,20
Pb + K_2CO_3	34,90	34,60	34,00	34,50
Pb + K_2S	35,40	34,80	34,50	34,90
Fфакт	92,3	91,6	85,4	
F _{0,05}	2,6	2,6	2,6	
НСР _{0,95} , мг/кг	0,34	1,00	0,80	
P, %	0,24	0,61	0,52	
Цинк				
Контроль	0,98	1,10	1,23	1,12
Zn	207,20	205,6	204,30	205,70
Zn + ОМД	142,30	140,70	139,40	140,80
Zn + біогумус	121,80	120,20	118,90	120,30
Zn + крейда	156,00	154,70	153,10	154,60
Zn + K_2CO_3	81,40	80,10	78,50	80,00
Zn + K_2S	81,90	80,40	79,20	80,50
Fфакт	505,9	200,9	139,2	
F _{0,05}	2,6	2,6	2,6	
НСР _{0,95} , мг/кг	3,30	5,12	2,81	
P, %	0,87	1,36	0,75	

Таблиця 2 - Агрохімічні показники родючості чорнозему звичайного, середнє 2003-2005 рр.

Варіант	N-NH ₄ , мг/100 г грунту	N-NO ₃ , мг/100 г грунту	Рухомий фосфор, мг/100 г грунту	Ступінь рухомості фосфатів, мг/1 л грунтового розчину	K ₂ O, мг/100 г грунту
Контроль	5,10	1,83	10,0	0,0700	15,3
Cd	5,73	2,04	8,7	0,0624	15,6
Cd + ОМД	4,98	1,83	9,8	0,0725	15,2
Cd + біогумус	4,47	1,81	9,8	0,0675	15,0
Cd + крейда	5,42	1,86	9,2	0,0660	15,1
Cd + K ₂ CO ₃	4,64	1,72	9,7	0,0695	15,8
Cd +K ₂ S	4,61	1,71	9,8	0,0687	15,8
Fфакт	308,0-355,2	35,1-107,7	3,0-138,7	3,0-102,8	31,5-59,7
F _{0,05}	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
НСР _{0,95} , мг/100 г	0,08-0,10	0,03-0,05	0,1-0,2	0,0005- 0,0034	0,1-0,2
P, %	0,51-0,58	0,43-0,82	0,41-0,57	0,23-2,65	0,15-0,40
Контроль	5,10	1,83	10,0	0,0700	15,3
Pb	6,30	2,17	8,6	0,0620	15,7
Pb + ОМД	4,85	1,84	9,7	0,0720	15,3
Pb + біогумус	4,45	1,83	9,8	0,0660	15,1
Pb + крейда	5,29	1,86	9,2	0,0650	15,2
Pb + K ₂ CO ₃	4,53	1,73	9,7	0,0688	16,0
Pb +K ₂ S	4,38	1,72	9,8	0,0685	16,0
Fфакт	81,8-338,7	99,4-283,8	121,9-172,0	3,3-48,3	68,6-128,2
F _{0,05}	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
НСР _{0,95} , мг/100 г	0,04-0,08	0,04-0,05	0,1-0,2	0,0006- 0,0060	0,1-0,2
P, %	0,22-0,48	0,64-0,84	0,34-0,49	0,28-2,71	0,20-0,34
Контроль	5,10	1,83	10,0	0,0700	15,3
Zn	6,73	2,31	8,5	0,0618	15,9
Zn + ОМД	4,56	1,84	9,8	0,0745	15,3
Zn + біогумус	4,30	1,84	9,9	0,0681	15,1
Zn + крейда	5,19	1,87	9,3	0,0675	15,2
Zn + K ₂ CO ₃	4,25	1,72	9,8	0,0698	16,0
Zn +K ₂ S	4,06	1,80	9,9	0,0693	16,0
Fфакт	550,6-853,4	95,0-138,3	138,9-207,7	3,9-95,0	61,9-91,0
F _{0,05}	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
НСР _{0,95} , мг/100 г	0,03-0,04	0,04-0,09	0,1	0,0014- 0,0063	0,2
P, %	0,20-0,25	0,57-1,01	0,31-0,39	0,61-2,75	0,28-0,32

Можна припустити, що таке зменшення N-NH₄ пояснюється нездатністю VM²⁺ витіснити необмінно закріплений N-NH₄ із ГПК за рахунок зв'язування їх катіонів в першому випадку в слабо розчинні карбонати і сульфідні, а в другому – в складні органічні

комплекси. Стосовно азотмістять сполук були встановлені залежності зменшення рухомості N-NH₄ та N-NO₃ при усуненні токсичного впливу VM²⁺, які задовільно описувались рівняннями регресії:

$$N-NO_3=0,009Cd_{\text{нф}}^2-0,042Cd_{\text{нф}}+1,811, \quad R^2=0,858; \quad (1)$$

$$N-NO_3=9E-07Pb_{\text{нф}}^3+4E-05Pb_{\text{нф}}^2-0,005Pb_{\text{нф}}+1,829, \quad R^2=0,981; \quad (2)$$

$$N-NO_3=3E-05Zn_{\text{нф}}^2+0,003Zn_{\text{нф}}+1,853, \quad R^2=0,858; \quad (3)$$

$$N-NH_4=-0,025Cd_{\text{нф}}^3+0,327Cd_{\text{нф}}^2-0,955Cd_{\text{нф}}+5,214, \quad R^2=0,831; \quad (4)$$

$$N-NH_4=4E-06Pb_{\text{нф}}^3-0,03Pb_{\text{нф}}+5,11, \quad R^2=0,964; \quad (5)$$

$$N-NH_4=1E-07Zn_{\text{нф}}^3-0,024Zn_{\text{нф}}+5,133, \quad R^2=0,984; \quad (6)$$

де $N-NH_4$ – вміст амонійного азоту в ґрунті, мг/100 г ґрунту; $N-NO_3$ – вміст нітратного азоту в ґрунті, мг/100 г ґрунту; $Cd_{\text{нф}}$ – вміст рухомого кадмію в ґрунті, мг/кг; $Pb_{\text{нф}}$ – вміст рухомого свинцю в ґрунті, мг/кг; $Zn_{\text{нф}}$ – вміст рухомого цинку в ґрунті, мг/кг.

Забруднення ґрунту ВМ сприяло зниженню, як рухомого фосфору на 14,0-15,0 % (метод Чирикова), так і ступеня рухомості фосфатів на 10,6-16,2 % (метод Карпинського і Зам'ятіної) порівняно із значенням контрольного варіанту 10,0 мг/100 г ґрунту і 0,07 мг/л ґрунтового розчину (див. таблицю 2). Зменшення кількості P_2O_5 пояснювалось природною буферною здатністю чорнозему звичайного переводити ВМ в малорухомий стан, за рахунок закріплення педогенними фосфатами.

Практично всі фосфати ВМ є нерозчинними або слабко розчинними в воді та ґрунтовому розчині сполуками отже саме це пояснює зменшення їх вмісту в забрудненому

ґрунті. При детоксикації забрудненого ВМ ґрунту спостерігалась тенденція збільшення рухомих форм фосфору і ступеня рухомості фосфатів до рівня контрольного варіанту. На варіантах із внесенням біогумусу та ОМД, це пояснюється їх хімічним складом до якого входить P_2O_5 (біогумус – 1,3 %, ОМД – 13,5 %) і утворенням кінетичних сполук, в наслідок чого фосфати ґрунту менше зв'язують ВМ, відбувається мобілізація потенційно доступного рослинам фосфору. На варіантах з $CaCO_3$, K_2CO_3 і K_2S відбувається зв'язування ВМ в важкорозчинні сполуки $VMCO_3$ та VMS , K^+ використовується рослиною, Ca бере участь в утворенні гуматів і підвищує стійкість ґрунтових колоїдів, а збільшення P_2O_5 пояснюється підкислюючою дією аніону NO_3^- та підвищенням активності фосформобілізуючих бактерій. Процес збільшення рухомого фосфору в ґрунті при усуненні надлишку катіонів VM^{2+} задовільно описувався рівнянням регресії:

$$P_2O_5=0,004Cd_{\text{нф}}^3-0,071Cd_{\text{нф}}^2+0,107Cd_{\text{нф}}+9,976, \quad R^2=0,878; \quad (7)$$

$$P_2O_5=-8E-06Pb_{\text{нф}}^3-0,02Pb_{\text{нф}}+9,994, \quad R^2=0,931; \quad (8)$$

$$P_2O_5=-6E-05Zn_{\text{нф}}^2+0,005Zn_{\text{нф}}+9,9922, \quad R^2=0,931; \quad (9)$$

де P_2O_5 – вміст рухомого фосфору в ґрунті, мг/100 г ґрунту.

Вивчаємий в досліді чорнозем звичайний містив 14,4-15,3 мг/100 г ґрунту рухомого калію (див. таблицю 2). В ряді активності металів катіони Cd^{2+} , Pb^{2+} і Zn^{2+} більш активні чим K^+ і можуть витискати його з ГПК. Цим і пояснюється збільшення рухомого калію в середньому на 5 % в ґрунті забруднених ВМ варіантів. Вміст рухомого калію на забруднених ділянках визначався хімічними властивостями (іонний радіус, здатність до комплексоутворення) та кількістю метала-токсиканта, що надійшов до ґрунту.

Внесення сорбент-меліорантів, які містять в своєму складі K^+ (K_2CO_3 , K_2S) сприяло збільшенню вмісту обмінного калію, в той час як біогумус та органічна складова ОМД – закріпленню цього макроелемента в необхідні форми, крім того цей процес посилювався при підсиханні ґрунту за рахунок адсорбції його на поверхні ґрунтових колоїдів.

В умовах Північного Степу України, клімат якого характеризується частими та тривалими засухами протягом вегетації різке зменшення рухомого калію в ґрунті може викликати дисбаланс в системі мінерального живлення в критичний період росту рослин,

що особливо сильно проявляється на техногенно забруднених ґрунтах і призведе до

втрати врожаю та зниженню якості продукції.

Висновки

1. Встановлено токсичну дію катіонів BM^{2+} на агрохімічні показники родючості ґрунту, а саме: збільшення амонійних та нітратних форм азоту, рухомих форм калію; зниження вмісту мінеральних форм фосфору та ступеня рухомості фосфатів в ґрунтового розчині.

2. Виявлено стабілізуючий ефект від за

стосування сорбент-меліорантів для детоксикації BM в ґрунті, який проявлявся в зменшенні нітратів та підвищенні вмісту рухомих фосфатів.

3. Отримано рівняння регресії збільшення рухомого фосфору та, навпаки, зменшення рухомості $N-NH_4$ та $N-NO_3$ при усуненні токсичного впливу BM^{2+} .

Перелік посилань

1. Байдина Н.Л. Инактивация тяжелых металлов гумусом и цеолитами в техногенно загрязненной почве // Почвоведение. – 1994. – № 9. – С. 121–125.

2. Васильев А.Н., Мартыненко А.И. Современные подходы к решению проблемы загрязнения почв тяжелыми металлами // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 5. – С. 47–53.

3. Пат. 55960 А Україна, МКИ С 09 К 17/02. Спосіб зниження рухомих форм важких металів в техногенно забрудненому ґрунті: Пат. 55960 А. Україна, МКИ С 09 К 17/02 / С.М.Крамарьов; С.І.Нейковський; Т.Ф.Яковищина. – Бюл. № 4; Заявл. 15.08.2002; Опубл. 15.04.2003. – 3 с.

4. Яковищина Т.Ф. Детоксикация загрязненных тяжелыми металлами черноземов обыкновенных северной Степи Украины: Дис. ... канд. с.-х. наук: 03.00.16. – Днепропетровск, – 2006. – 226 с.

5. Ильин В.Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // Агрохимия. – 1995. – № 10. – С. 109–113.

T.F. Yakovyshyna **ECOLOGICAL ESTIMATION OF THE
SORBENT-MELIORANT INFLUENCE TO THE
FERTILITY AGROCHEMICAL INDEXES BY
THE DETOXICATION OF THE HEAVY METALS
IN THE SOIL**

*Predneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture,
Dnipropetrovsk*

The toxic effect of the heavy metals and stabilized act of the sorbent-meliorant to the fertility agrochemical indexes of the common black earth has been studied. The contamination of the soil by the heavy metals has promoted to increasing available potassium, ammonium and nitrate nitrogen and decreasing of the phosphorus available forms and degree of the phosphate availability in the soil solution. The application of the sorbent-meliorant has led to decreasing of the nitrates and increasing phosphorus available forms in the soil.

Надійшла до редколегії 10 квітня 2008 р.

Рекомендовано членом редколегії канд.геол.-мін.наук О.К. Тяпкіним