

УДК 631.417: 631.413

АГРОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЧВ

В.И. САВИЧ, С.Л. БЕЛОПУХОВ, В.А. СЕДЫХ, Д.Н. НИКИТОЧКИН

(РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева)

В статье показано, что комплексные соединения поливалентных катионов с лигандами водорастворимых органических соединений почв, растительных остатков и органических удобрений в значительной степени определяют плодородие почв, и их использование является одним из способов повышения почвенного плодородия.

Ключевые слова: комплексные соединения, поливалентные катионы металлов, плодородие почв.

Комплексные соединения почв несут информацию о генезисе и эволюции почв, их состоянии и плодородии. Кафедра почвоведения совместно с кафедрами физической и коллоидной химии, неорганической химии Тимирязевской академии в течение ряда лет занималась изучением этих соединений. Интересные данные получены исследователями, работающими под руководством И.С. Кауричева (Е.М. Ноздруновой, Л.П. Степановой, А.И. Карпухиным, И.М. Яшиным, Е.И. Шестаковым), ЕВ. Мотузовой. Данные работы являются приоритетными в почвоведении и получили всеобщее признание. В проведенных исследованиях оценены молекулярные массы комплексных соединений (КС) водорастворимого органического вещества почв, растительных остатков, гуминовых и фульвокислот с поливалентными металлами, а также осуществлен расчет констант устойчивости образующихся комплексов. Показано поступление рассматриваемых комплексов в растения и предложен алгоритм оценки их влияния на почвообразовательные процессы [8-11, 2].

В проведенных нами ранее исследованиях дана оценка комплексных соединений поливалентных катионов в почве с учетом их положительного и отрицательного зарядов [14], рассмотрено влияние комплексов на подвижность тяжелых металлов в почве, предложена методика определения фракционного состава соединений ионов в почве на основе конкурирующего комплексообразования [3, 11]. В настоящее время продолжение исследований по разработке комплексных соединений с заданными параметрами для повышения урожая сельскохозяйственных культур является актуальной задачей, на решение которой направлена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлись дерново-подзолистые и каштановые почвы, образцы водорастворимых органических веществ почв, растительных остатков, помета.

Методика исследования состояла в оценке фракционного состава соединений катионов в почве на основе метода конкурирующего комплексообразования, предложенного ранее [13], на основе метода химической автографии с использованием электролиза [14], в оценке поглощения комплексов поливалентных катионов с водорастворимым органическим веществом почв, полученным методом анодного растворения металлов [4].

Результаты и их обсуждение

По полученным данным, вытеснение поливалентных катионов из почв растворами десорбентов пропорционально комплексообразующей способности десорбентов. Это иллюстрируется данными таблицы 1.

Т а б л и ц а 1
Зависимость вытеснения Fe, Cu, Zn из почв от комплексообразующей способности десорбента (pK_H)

Зависимость	Уравнение регрессии	Индекс корреляции
Fe = f(pK _H)	$Y = 0,166 + 1,18^x$	0,98
Cu = f(pK _H)	$Y = 0,034 + 1,08^x$	0,58
Zn = f(pK _H)	$Y = 0,10 + 1,15^x$	0,78

Т а б л и ц а 2
Влияние высоких доз птичьего помета на содержание водорастворимых форм тяжелых металлов в почве, мг/л

Доза помета с опилками, %	Zn	Cu	Fe
2	0,06±0,01	0,06±0,01	0,11±0,03
20–30	0,59±0,05	0,28±0,03	0,37±0,06

Для оценки влияния имеющихся в почвенном растворе комплексов на эффективную растворимость осадков предлагается вычисление коэффициента Z:

$$Z = (L^{\text{эф}})^{m+n} / (L^{\text{T}})^{m+n},$$

где L^{эф} и L^T — эффективная и термодинамическая растворимость осадков; m + n — валентности ионов осадка A_mB_n. Данная величина отличалась для отдельных поливалентных металлов. Установлены величины предлагаемой поправки для гуминовых и ульминовых кислот разных почв, водорастворимого органического вещества из сена, соломы, органических удобрений [15].

Катионы заряжены положительно, а их комплексы с органическими лигандами — в основном отрицательно. При поступлении в растения Zn, Cu, Fe, Mn

Применение органических удобрений, содержащих лиганды, способные к комплексообразованию, приводило к увеличению содержания водорастворимых форм тяжелых металлов.

В связи с этим внесение больших доз помета в почвы не приводило к загрязнению их тяжелыми металлами, но увеличивало содержание подвижных форм в уже загрязненных почвах.

При взаимодействии катионов с водорастворимым органическим веществом почв, органических удобрений и продуктами разложения растительного опада образуется ряд комплексов с разной константой устойчивости. Образующиеся комплексы влияют на растворимость имеющихся в почве осадков.

до оптимальном концентрации они связываются в отрицательно заряженные комплексы. При избытке этих катионов увеличивается доля их положительно заряженных форм. Поэтому анализ соотношения положительно и отрицательно заряженных форм поливалентных катионов в растениях позволяет судить об их недостатке или избытке в почве. Это иллюстрируют данные таблицы 3.

Как видно из представленных данных, в растениях плохого состояния больше градиент в системе корни-стебли положительно заряженных соединений кальция и железа, отрицательно заряженных соединений кальция, т.е. они задерживаются в корнях. В то же время в угнетенных растениях отрицательно заряженные соединения железа легче проникают из корней в стебли.

В прикорневой зоне растений количество органических лигандов выше, чем в остальной массе почвы, поэтому вблизи корня больше и доля отрицательно заряженных соединений катионов. Это иллюстрируется данными таблицы 4.

Как видно из представленных данных, доля не связанных в комплексы положительно заряженных соединений катионов в прикорневой зоне ниже.

При оценке содержания положительно и отрицательно заряженных соединений катионов в листьях плодовых на каштановых засоленных почвах установлено, что кальций, магний, калий, натрий присутствовали в основном в форме положительно заряженных ионных форм, а железо, марганец, медь — в форме отрицательно заряженных комплексных соединений. Отношение положительно и отрицательно заряженных соединений в злаках составляло для Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, K, Na соответственно 7,6; 55; 0,03; 0,07; 0,67; 17; 30, а в плодовых — соответственно 4,4; 4,0; 0,01; 0,09; 0,7; 0,4 и 9,7. То есть в плодовых доля положительно заряженных соединений катионов была в основном меньше, чем в злаках. Учитывая, что атмосфера в основном заряжена положительно, а Земля — отрицательно, и принимая во внимание большую высо-

Таблица 3

Градиент концентраций подвижных соединений Ca, Fe, Mn между корнями и надземной массой растений озимой пшеницы

Металл и заряд комплексных соединений	Величина параметра под посевами	
	плохого состояния	хорошего состояния
Ca +	10,0±1,9	3,5±0,5
—	4,7±1,8	1,9±0,4
Fe +	2,1±1,3	1,2±0,5
—	0,4±0,1	5,8±2,8
Mn +	7,4±2,5	6,7±3,8
—	—	0,5±0,1

Таблица 4

Соотношение положительно и отрицательно заряженных соединений катионов в прикорневой зоне люцерны и остальной массе каштановой почвы

Соотношение ионов ML ⁿ⁺ /ML ⁿ⁻	Прикорневая зона	Вся почва
Ca	1,3	2,1
Mg	1,3	2,0
Fe	0,7	0,9
K	2,0	2,3

ту плодовых по сравнению со злаками, это, возможно, связано и с градиентом электрического поля в системе корня-листья. На наличие такого эффекта указывал еще З.И. Журбицкий [7].

По полученным данным, комплексы влияют на растворимость соединений, константы обмена в системе почва-раствор, эффективность известкования, гипсования. Растворимость CaCO_3 в водорастворимом органическом веществе из подзолистой почвы составляла 267% от контроля, а в водорастворимом органическом веществе из сена злакового — 750% от контроля.

Коэффициент избирательности $K_{\text{Mn, Ca}}$ для подзолистой почвы при применении в качестве десорбента $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Са-ДТПА (диэтилентриаминпентоуксусная кислота) составлял для горизонта А соответственно 4,0 и 7,0, для горизонта A_2B — 2,0 и 2,8. Коэффициент избирательности $K_{\text{Fe, Ca}}$ изменялся еще в большей степени, составляя при добавлении в почву $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Са-ДТПА соответственно для горизонтов A_1 0,004 и 1,0, а для горизонта A_2B — 0,002 и 2,6.

Комплексные соединения поступают в растения, изменяя там процессы метаболизма, их применение является одним из способов повышения урожая с.-х. культур на карбонатных, кислых, солонцовых почвах. Так, полив растений, развивающихся на пахотном горизонте солонца, 0,07% раствором Са-ДТПА повысил зеленую массу на 143,4%, а развивающихся на горизонте В — на 137,2%.

Комплексные соединения поливалентных металлов могут поступать в растения [9]. В ряде случаев поступление в растения комплексных форм легче, чем ионных, что связано с меньшей плотностью заряда сорбата. Однако это правомочно при сравнительно небольшой молекулярной массе комплексных соединений. В то же время в растения могут поступать и фрагменты комплексных соединений с меньшей молекулярной массой.

В органах растений рассматриваемые комплексные соединения участвуют в процессах конкурирующего комплексообразования. При этом поступившие катионы конкурируют с катионами, имеющимися в клеточном соке, за связь с лигандами процессов метаболизма. Органические вещества (лиганды), поступившие в растения, конкурируют с лигандами процессов метаболизма за связь с катионами клеточного сока, уже участвующими в реакциях фотосинтеза. Суммарный эффект ряда протекающих процессов определяется константами устойчивости поступающих в растения комплексов и константами устойчивости комплексов, образующихся в процессах метаболизма растений. Так, например, отрицательный десятичный логарифм констант нестойкости комплексов с глицином составляет для Mn — 5,5; Fe — 7,7; Ni — 10,5; Си — 15,2; Zn — 9,2; комплексов с цистеином для Fe — 11,8; Си — 16,9; Ni — 20,2; Zn — 18,2, а констант нестойкости комплексов с водорастворимым органическим веществом почв — от 4 до 20 [5, 6, 9-11].

Комплексы водорастворимого органического вещества почв и органических удобрений с микроэлементами поглощаются растениями и улучшают рост и развитие растений. Так, например, по полученным данным, при анодном обогащении цинком (при напряжении 12 В и времени 1 ч) гумата натрия из помета с опилками содержание цинка в растворе возросло на 30% при начальной концентрации 0,010 мг/л, а при обогащении гумата медью ее содержание возросло с 0,02 до 0,17 мг/л. Гумат натрия из помета без опилок содержал больше лигандов комплексонов, чем гумат из помета с опилками. Анодное обогащение этого гумата цинком и медью привело к увеличению их концентрации соответственно с 0,015 до 0,09 мг/л и с 0,014 до 0,309 мг/л.

Проращивание на таких растворах (в разведении 10^{-5}) семян кресс-салата привело к увеличению длины корней и стеблей проростков. Так, в контрольном варианте размер корней и стеблей составлял соответственно $3,7 \pm 0,3$ и $2,3 \pm 0,1$ см, а при выращивании на гумате из мокрого помета, обогащенного цинком, $6,0 \pm 0,3$ см — размер корней и $3,8 \pm 0,5$ см — стеблей. При выращивании семян на гумате из помета с опилками, обогащенного цинком, — $6,9 \pm 0,4$ см — размер корней и $4,5 \pm 0,2$ см — стеблей. Во всех опытах приготовленные гуматы больше действовали на корни, а не на стебли.

Образование комплексов в почве используется и для увеличения фитомелиорации почв, загрязненных тяжелыми металлами. Положительные результаты оказывала обработка почв раствором ДТПА (3 ммоль/кг почвы), 0,5-2% раствором цитрата натрия [16,17].

По полученным нами данным, при внесении в почву раствора 0,001 М ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты) содержание цинка, извлекаемого из почв методом химической автографии на основе электролиза (мг/л), увеличилось с $1,9 \pm 0,3$ до $2,4 \pm 0,8$, а при добавлении водорастворимого органического вещества из компоста крапивы — до $5,8 \pm 2,9$ мг/л. После выращивания на загрязненной дерново-подзолистой почве вики содержание подвижного кадмия составляло $1,1 \pm 0,2$ мг/100 г, после выращивания райграса и горчицы белой — $0,78 \pm 0,19$ и $1,20 \pm 0,18$. После предварительной обработки почв ЭДТА содержание подвижного кадмия в почве после выращивания вики, райграса и горчицы соответственно составляло $0,51 \pm 0,16$; 0,0 и 0,0 мг/100 г почв.

С нашей точки зрения, агроэкологическая оценка комплексных соединений почв определяется их функциональными свойствами, а именно:

- комплексные соединения (КС) отражают историю развития и эволюции почв (являются носителем памяти почв);
- КС являются банком информации, заключенной в почве;
- КС являются переносчиком информации в почве и в системе почва — растение — водная среда — воздушная среда;
- КС являются матрицей формирования свойств, процессов и режимов почв, трансформации вносимых в почву веществ;
- КС катионов, поступая в растения, участвуют в процессах конкурирующего комплексообразования с катионами и лигандами процессов метаболизма. Регулирование констант устойчивости поступающих в растения комплексов является одним из способов оптимизации процессов фотосинтеза;
- КС являются депонирующей средой негэнтропии;
- в конечном итоге КС почв и растений обеспечивают накопление, а не убыль свободной энергии в системе;
- вносимые в систему КС являются одним из факторов повышения плодородия почв и урожая сельскохозяйственных культур.

Выводы

1. Вытеснение поливалентных катионов из почв растворами комплексонов прямо пропорционально комплексообразующей способности десорбентов.

2. Внесение повышенных доз помета в почву не приводит к загрязнению почв тяжелыми металлами, но увеличивает количество подвижных форм в уже загрязненных почвах.

3. Соотношение положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений поливалентных катионов в почвах характеризует их достаточное или избыточное содержание в почве.

4. Комплексы меди и цинка с гуматом из помета оказывают положительное влияние на развитие проростков.

5. Обработка почв комплексонами увеличивает подвижность тяжелых металлов в почвах и их вынос растениями при фитомелиорации.

Библиографический список

1. Аристархов А.Н. Микроэлементы и нетрадиционные микроудобрения // Плодородие. 2001. № 1. С. 24-25.
2. Белоухов С.Л., Князев Д.А., Дмитриевский Л.Л. Комплексообразование оксида серы (IV) с органическими соединениями // Известия ТСХА. 1984. № 3. С. 180-183.
3. Варшал Т.М., Велиханова Т.К. и др. Химические формы элементов в объектах окружающей среды и методы их определения // Известия ТСХА. 1992. Вып. 3. С. 157-170.
4. Гарет Н.Н., Савич В.И. Электрохимические взаимодействия тяжелых металлов с гуминовыми кислотами и фульвокислотами // Известия ТСХА. 1992. Вып. 1. С. 56-61.
5. Дятлова Н.М., Темкин В.Я., Колпакова Н.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970. 417 с.
6. Желиговская Н.Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений. М.: Высшая школа, 1966. 388 с.
7. Журбицкий З.И. Физиологические и агрохимические основы применения удобрений. М.: АН СССР, 1963. 386 с.
8. Карпухин А.И., Плахун А., Торшин С.П. Координационные соединения органических веществ почв с ионами металлов и влияние комплексонов на их доступность. М.: ВНИИА, 2010. 272 с.
9. Карпухин А.И., Сычев В.Г. Комплексные соединения органических веществ с ионами металлов. М.: ВНИИА, 2005. 188 с.
10. Кауричев П.С., Карпухин А.И., Степанова Л.П. Изучение состава и устойчивости водорастворимых органических соединений почв таежной зоны // Почвоведение. 1997. № 12. С. 10-19.
11. Мотузова Г.В. Системно-экологический анализ соединений микроэлементов в почвах: автореф. докт. дис. М.: МГУ, 1992. 33 с.
12. Савич В.И. Теоретические основы определения фракционного состава соединений ионов в почве с применением комплексонов // Известия ТСХА. 1980. С. 50-58.
13. Савич В.И., Панов П.П., Цирульникова П.В. Повышение плодородия почв при использовании комплексонов // Докл. ВАСХНИЛ. 1982. № 12. С. 2-4.
14. Савич В.И., Трубицина Е.В., Докучаев В.С. Оценка состояния системы почва-растение по содержанию и соотношению положительно и отрицательно заряженных соединений // Почвоведение. 1990. № 9. С. 61-73.
15. Савич В.И., Трубицина Е.В., Муради Н.М. и др. Комплексообразующая способность компонентов почвенного раствора и органического вещества почв // Известия ТСХА. 1988. Вып. 1. С. 73-80.
16. Bricker T., Pichtel J., Brown P. Phytoextraction of plant Cd from a superfund soil. Effects of amendments and cropping // J. Environ. Sci. and Health. 2001. 36. № 9. P. 1597-1610.
17. Shen Zhen-Guo u.a. Land phytoextraction from contaminated soil with high biomass plant species // J. Environ. Quality. 2002. 31. №6. P. 1893-1900.

AGROECOLOGICAL ASSESSMENT OF COMPLEX COMPOUNDS OF SOIL

V.I. SAVICH, S.L. BELOPUKHOV, V.A. SEDYKH, D.N. NIKITICHKIN

(RSAU-MAA named after K A. Timiryazev)

The paper shows that the complex compounds of multivalent cations with the ligands including soluble organic compounds of soil, crop residues and organic fertilizers influence significantly the soils fertility, and their application is one of the ways to improve soil fertility.

Keywords: complex compounds, multivalent metal cations, soil fertility.

Савич Виталий Игоревич — д. с.-х. н., проф. кафедры почвоведения, геологии и ландшафтоведения РГАУ-МСХА имени К. А. Тимирязева (127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49; e-mail: savich.mail@gmail.com).

Белопухов Сергей Леонидович — д. с.-х. н., зав. кафедрой физической и органической химии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева (127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49; e-mail: belopuliov@mail.ru).

Седых Владимир Александрович — к. б. н., докторант кафедры почвоведения, геологии и ландшафтоведения РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева (127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49).

Никиточкин Дмитрий Николаевич — к. с.-х. н., зав. лабораторией плодородия РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева (127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49).