

УДК 631.445.4:631.416.9

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕДИ И ЦИНКА В СИСТЕМЕ ПОЧВА — РАСТЕНИЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ФУНГИЦИДОВ НА ЧЕРНОЗЕМАХ

В. К. КУКУШКИН, В. Д. НАУМОВ, А. Д. ФОКИН

(Кафедра почвоведения)

Изучали характер взаимодействия Zn и Cu в системе почва — растение в условиях антропогенного накопления Cu в почвах черноземного типа. Установлено, что повышенное содержание Cu в почве способствует развитию процесса дестабилизации Zn, переводу его в более подвижные формы при одновременном ингибировании переноса Zn в надземные органы растений.

При возделывании плодовых культур и винограда широко используются фунгициды, к числу которых относятся медьсодержащие препараты. Ежегодный объем применения этих препаратов превышает 120 тыс. т (более 31 тыс. т в пересчете на металлическую медь). Обработка ими плодовых проводится 3—7 раз за сезон. С дождевыми водами и растительным опадом Си поступает в верхние горизонты почвы, в которых закрепляется и накапливается благодаря способности образовывать прочные внутриклеточные соединения с гуминовыми кислотами и стабильным связям с илистой фракцией [5]. В почвах под старыми садами и виноградниками валовое содержание Си может достигать 200—400 мг/кг при кларковом уровне 20—30 мг/кг.

В то же время в последние годы возросли интенсивность и масштабы поражения яблоневых садов розеточностью, снизились их засухо-, морозо- и зимостойкость, долговечность [3], что объясняется недостатком Zn. В данном случае цинковая недостаточность прежде всего обусловлена техногенным накоплением Си, которое, по-видимому, приводит к антагонистическому взаимодействию между Zn и Си в агроценозе [2, 4]. Однако остается неясным, на каком уровне системы почва — растение нарушается нормальное питание растений Zn, связано ли это с развитием негативных процессов взаимодействия элементов в почве или проявляется характерное для Си токсичное влияние на совокупность физиологических процессов в самом растении. В целях выяснения указанных вопросов нами изучались фракционный состав почвенных форм Zn и Си, поглощение внесенных элементов почвой; изменение соотношения форм Zn при повышенных уровнях Си; поступление и распределение ^{65}Zn в растения в контрастных по содержанию Си вариантах.

Опыт заложен в ОПХ «Ягодное» Куйбышевской области. Почва участка — чернозем выщелоченный легкосуглинистый, содержание гумуса — 1,84 %, P_2O_5 и K_2O по Чирикову — соответственно 13,9 и 9,9 мг/100 г, $\text{pH}_{\text{вод}}$ — 6,9, сумма обменных оснований — 14,5 мг·экв/100 г.

Варианты опыта (дозы удобрений в мг/кг): 1-й — OZn (контроль); 2-й — 10Zn; 3-й — 50Zn; 4-й — 50Cu; 5-й — 50Cu + 10Zn; 6-й — 50Cu + 50Zn. Си вносили в виде $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Zn — в форме $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, меченный ^{65}Zn . Эксперимент длился 360 сут.

Образцы почв для анализа отбирали через сутки и через год после внесения удобрений. В образцах определяли фракционный состав Zn и Си по методике, основанной на последовательной обработке навески

почвы вытяжками с возрастающей экстрагирующей способностью. Определяемые формы: 1) обменные (1 н. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2) органические (H_2O_2 +1 н. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$); 3) доступные (NH_4 Ас, рН 4,8); потенциально доступные (1 н. HCl); 5) недоступные (6 н. HCl). Анализ проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Перкин — Элмер».

Через год после внесения удобрений во всех вариантах опыта выращивали пшеницу до состояния проростков (20-дневные). Повторность 4-кратная. В растительной массе определяли количество поглощенного Zn (относительная активность ^{65}Zn — $A^{\text{от}}$ в имп- мин/1 г сухого вещества) отдельно в корнях и надземной массе. На основании полученных данных рассчитывали коэффициент поглощения

$$K_n = \frac{A^{\text{от}} (50 \text{ Cu})}{A^{\text{от}} (0 \text{ Cu})}$$

Фракционный состав и характер поглощения Zn и Cu в почве

Существенных различий в количестве и характере распределения почвенных форм Zn и Cu в исследуемых почвах не установлено (табл. 1). Суммарно экстрагируемое количество Cu составило 13,6 мг/кг, Zn — 28,3 мг/кг, что соответствует нормальному валовому содержанию этих элементов в легкосуглинистых разновидностях данного типа почв.

Содержание различных форм Zn в почве постепенно возрастает от наиболее подвижных (0,53 мг/кг) к прочносорбированным (19,38 мг/кг), тогда как распределение Cu носит ступенчатый характер — отсутствие обменных форм, примерно равное количество органических и доступных (0,5—0,6 мг/кг), а также равное потенциально доступных и недоступных (6 мг/кг) форм.

Наибольшие различия отмечаются в сорбции почвой данных элементов. Большая часть вносимого количества Cu (65 % внесенной) переходит в потенциально доступные формы (фракция, вытесняемая 1 н. HCl). Это указывает на участие процессов специфической сорбции Cu почвами — образование устойчивых хелатных соединений ее с коллоидной фазой почвы. Большая часть внесенного Zn (~60%) остается в подвижных формах — фракции, вытесняемые $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{Ac}$. Таким образом, для Zn в отличие от Cu свойственно 2 типа поглощения: в обменных формах (~36% внесенного) и потенциально недоступных (~29% внесенного) формах.

Можно предположить наличие процесса как неспецифической, так и специфической сорбции Zn , причем в легкосуглинистых разновидно-

Таблица 1

Распределение внесенных и почвенных форм Zn и Cu в почве (мг/кг)

Форма Zn и Cu	Zn				Cu			
	почвенный	внесенный	часть Σ		почвенная	внесенная	часть Σ	
			почвен- ный	внесен- ный			почвен- ной	внесен- ной
Обменная	0,53±0,04	13,91±0,39	0,02	0,36	—	0,17±0,10	0	0,004
Органиче- ская	0,33±0,04	6,63±0,09	0,01	0,17	0,58±0,06	0,85±0,07	0,04	0,02
Доступ- ная	1,03±0,01	2,63±0,04	0,04	0,07	0,47±0,07	8,41±0,63	0,03	0,19
Потенци- ально до- ступная	7,05±0,24	11,22±0,12	0,25	0,29	6,35±0,15	28,75±1,79	0,47	0,65
Недоступ- ная	19,38±0,05	4,36±0,15	0,68	0,11	6,15±0,15	5,95±0,43	0,45	0,13
	28,32±0,65	38,75±0,56	1	1	13,55±0,15	44,13±1,34	1	1

Распределение форм Си при контрастных уровнях Zn в почве (мг/кг)

Вариант опыта*	Фракция Си				
	Ca (NO ₃),	H ₂ O ₂	NH ₄ Ac	1 н. HCl	6 н. HCl
0Cu+0Zn		0,58±0,06	0,47±0,07	6,35±0,15	6,15±0,15
0Cu+50Zn		0,57±0,06	0,48±0,02	6,85±0,20	6,15±0,38
50Cu+0Zn	0,17±0,10	1,53±0,07	8,88±0,63	35,10± 1,78	12,10±0,40
50Cu+50Zn	0,27±0,03	1,93±0,48	8,454-0,44	34,37± 1,70	11,77±0,24

* Время взаимодействия — 360 сут.

стях чернозема преобладают сорбции неспецифического характера. Выявленные различия в распределении и поглощении элементов, очевидно, определяют характер и направленность их взаимодействия в почвах, которое, по-видимому, заключается в однонаправленном влиянии Си на формы Zn в почве. Анализ данных о фракционном составе Си при контрастных уровнях Zn подтверждает это предположение (табл. 2).

Внесение 50 мг Zn на 1 кг в равном соотношении (по массе) с Си ($\frac{Cu}{Zn} = 1$) не оказало существенного влияния на распределение почвенной и внесенной форм Си. Благодаря большей энергии связи с илистой фракцией почвы и органическим веществом Си является более стабильным компонентом почвенной среды, чем Zn, поэтому Zn не оказывает прямого действия на распределение и поглощение почвенной и внесенной форм Си в исследуемом объекте.

Изменение соотношения форм Zn при повышенных уровнях Си

Внесение в почву 50 мг Си на 1 кг приводит к существенным изменениям в распределении Zn по фракциям (табл. 3). Так, в варианте без Zn уже через сутки после внесения Си на 70 % увеличивается количество обменного Zn и на 50 % доступного за счет вытеснения его потенциально доступных и органических форм. При внесении 10 мг Zn на 1 кг (10Zn+50Cu) действие Си остается прежним — на 50 и 70 % возрастает содержание соответственно обменных и доступных форм Zn по сравнению с таковым в варианте без Си, снижается содержание потенциально доступных и органических форм Zn. В варианте 50Zn + + 50Cu Си также способствует вытеснению Zn: примерно на 10 % увеличивается количество обменных и доступных форм и соответственно снижается содержание потенциально доступного и органического Zn.

Через год после внесения элементов в почву характер изменений соотношения форм Zn под действием Си не меняется: содержание обменных и доступных форм выше, чем в контроле, за счет вытеснения этого элемента из потенциально доступных и органических форм.

Таким образом, действие Си на содержание различных форм Zn в исследуемой почве является однонаправленным и постоянным в течение длительного времени; Си замещает часть Zn, связанного с илистой фракцией почвы (потенциально доступные формы); замещенный Zn переходит в более подвижные формы — доступные и обменные; Си активнее образует соединения с органическими кислотами, в связи с чем затрудняется образование подобных соединений с Zn.

Отсюда следует, что Си является конкурентом в сорбции почвой Zn. Однако остается неясным механизм вытесняющего действия Си. Очевидно, что в нашем случае не происходит прямого вытеснения Zn из сорбционного комплекса почвы Си по схеме (ППК) $Zn^{2+} + Cu^{2+}$ (раствор) → (ППК) $Cu^{2+} + Zn^{2+}$ (раствор) вследствие низких (по от-

Изменение фракционного состава Zn при повышенном содержании Си в почве (% к Σ)

Вариант опыта	Форма Zn				
	обменная	органическая	доступная	потенциально доступная	недоступная
Через сутки после внесения					
0Cu	1,1±0,2	2,2±0,1	2,3±0,1	24,9±0,4	69,6±0,3
	6,6±0,2	3,7±0,2	3,5±0,1	28,4±0,2	57,8±0,8
	26,6±0,4	4,5±0,3	4,4±0,2	27,7±0,3	36,8±0,4
50Cu	1,9±0,1*	1,5±0,1*	3,5±0,4*	22,6±0,4*	70,4±0,8*
	10,1±0,5*	3,1±0,3*	6,2±0,4*	22,1±0,4*	58,5±0,8*
	29,3±0,3*	4,0±0,1*	4,8±0,1*	24,3± 1,0*	37,6±0,3*
Через год после внесения					
0Cu	1,9±0,1	1,2±0,1	3,6±0,1	24,9±0,8	68,5±0,2
	4,1±0,8	4,4±0,7	4,9±0,2	27,8±0,9	58,9±0,5
	18,6±0,8	10,3±0,3	6,8±0,2	27,3±0,3	37,0± 1,7
50Cu	2,2±0,1*	1,4±0,3*	4,9±0,1*	22,6±0,3*	68,8±0,7*
	5,4±0,1*	4,0±0,3*	7,1 ±0,4*	25,6±0,6*	57,9±1,9*
	21,5±1,2*	5,8±0,8*	9,6±0,2*	26,1 ±0,1*	37,1±0,7*

* Fфакт≥Fтеор.

ношению к емкости поглощения почв) концентраций вносимых элементов (до 50 мг/кг). Вероятно, Си способствует изменению сорбционно-десорбционных параметров изучаемой системы, что приводит к повышению подвижного пула Zn в почве.

В среднем содержание подвижных форм Zn возрастает примерно на 30 % (табл. 4), причем этот показатель увеличивается прямо пропорционально содержанию Zn в почве: OZn — на 0,43 мг/кг, 10Zn — на 1,27, 50Zn — на 3,7 мг/кг, т. е. при повышении содержания Zn дестабилизирующее действие Си не ослабевает.

Таким образом, в агроценозах при интенсивном применении медьсодержащих фунгицидов постоянное поступление Си в почву способствует дестабилизации Zn независимо от его содержания в почве, в результате возрастает количество подвижных и доступных форм Zn. Исходя из этого можно заключить, что развитие цинковой недостаточности не связано с нарушением питания растений Zn вследствие снижения его доступности при высоком уровне Си.

Поступление и распределение ⁶⁵Zn в проростках пшеницы при высоком уровне Си в почве

Данные о поглощении ⁶⁵Zn проростками пшеницы в вариантах,

контрастных по содержанию Си, представлены в табл. 5. Си существенно влияет на процессы поглощения и распределения Zn в растениях: во-первых, Си способствует более интенсивному поглощению ⁶⁵Zn корневой системой: в варианте OZn содержание Zn в корнях на 22 %, 10Zn — на 29, 50Zn — на 35% выше, чем в варианте без Си; во-вторых, несмотря на активизацию поступления Zn в корневую систему, количество этого элемента, перешедшего в надземную часть, снижа-

Таблица 4

Изменение подвижного пула Zn* при внесении Си в почву (мг/кг)

Вариант опыта	OZn	1 OZn	50Zn
0Cu	1,56	3,27	16,30
50Cu	1,99	4,54	20,00

* Сумма фракций $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{Ac}$.

ется на 16—18 %, причем действие Cu не зависит от количества Zn в почве.

В связи с этим увеличение количества Zn в почве не ослабляет ингибирующего действия Cu на его передвижение в надземную часть растений. Можно предположить, что Cu является токсикантом, а не антагонистом Zn, в противном случае выравнивание соотношений элементов по массе в какой-то мере снижало бы ингибирующее действие Cu.

Таким образом, одно из проявлений токсичного действия Cu заключается в нарушении биопроцессов переноса Zn в надземные органы растений, при этом значительно активизируется поступление его в корневую систему. Отмеченные нарушения приводят к снижению содержания Zn в вегетативных органах и цинковой недостаточности у агрокультур.

Таблица 5

Поглощение ^{65}Zn проростками пшеницы в вариантах, контрастных по содержанию

$$\text{Cu} \left(\frac{\text{имп} \cdot \text{мин}}{2} \times 10^{-4} \right)$$

Вариант опыта	Надземная часть		$K_{\text{П}} = \frac{A(50 \text{ Cu})}{A(0 \text{ Cu})}$
	0 Cu	50 Cu	
0	1,67±0,04	1,41±0,04*	0,84
10	0,56±0,02	0,47±0,03*	0,84
50	0,34±0,03	0,28±0,01*	0,82
	Корни		
0	3,47±0,12	4,24±0,13*	1,22
10	2,34±0,18	3,03±0,03*	1,29
50	1,23±0,07	1,66±0,08*	1,35

* $F_{\text{факт}} \geq F_{\text{теор}}$.

Выводы

1. Поглощение Cu почвами главным образом определяется процессами специфической сорбции, а Zn — неспецифической сорбции, вследствие чего Cu является более стабильным компонентом почвенной среды.

2. Внесение Zn (50 мг/кг) в почву не вызывает изменений в соотношении форм почвенной меди и не влияет на характер поглощения почвой внесенных форм.

3. Повышенное содержание Cu в почве способствует дестабилизации Zn, переводу его в более подвижные формы.

4. Повышенное количество Cu в почве, по-видимому, оказывает токсичное действие на физиологические процессы, происходящие в растениях, и, как следствие, на поступление в них Zn, которое не зависит от содержания последнего в почве. Это действие проявляется в ингибировании процесса переноса Zn в надземные органы растений при одновременной активизации поступления его в корневую систему.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бумбу Я. В. Биогеохимия микроэлементов в растениях, почвах и водах Молдавии. — Штинцы, 1981. — 2. Рыкслин Ф. Н. Цинковая недостаточность в минеральном питании яблоки в степной зоне Крыма. — Автореф. канд. дис. М., 1973. — 3. Тарасов В. М. Очередные задачи в изучении питания плодовых растений. — В сб.: Питание плодовых растений. М.: ТСХА 1986. — 4. Тарасов В. М., Копылов П. И. Влияние высоких доз фосфора и меди на рост и пораженность розеточностью яблоки. — Докл. ТСХА, 1976, вып. 221, с. 11—15. — 5. Mathur S. P., Levesque M. P. — Soil. Sci., 1983, p. 116—176.

Статья поступила 20 апреля 1987 г.

SUMMARY

The nature of interaction between Zn and Cu in soil — plant system under conditions of antropogenic Cu accumulation in soils of chernozem type was studied Higher amount of Cu in the soil encourages the development of destabilization process in Zn, its conversion into more mobile forms with simultaneous inhibition of transferring Zn into above ground plant organs.