

УДК 631.811.944

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЖЕЛЕЗООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

А. И. КАРПУХИН

(Кафедра почвоведения)

Комплексные соединения играют важную роль в питании растений, в транспортировке химических элементов по органам и во многих биохимических процессах, происходящих в растительных организмах.

Образование комплексных соединений в почве способствует переводу металлов в растворимое состояние, что приводит к увеличению их доступности растениям. Комплексы участвуют в регулировании поступления металлических катионов. На этом основано широкое использование в практике сельскохозяйственного производства комплексонов, например, микроэлементов в виде хелатных форм удобрений. Для этих целей применяются синтетические органические комплексоны, главным образом различные производные полиэтиленаминоксусных кислот, которые обладают значительной емкостью по отношению ко многим катионам, имеющим важное биологическое значение. При этом образуются комплексы разного состава и сложные ассоциаты.

В литературе имеются данные об увеличении содержания доступных растениям форм металлов при использовании природных комплексообразователей [1, 2, 7, 8]. При этом доступность вносимых в почву соединений определяется сорбционными процессами. Водные экстракты из растительного опада, растворимые фракции гуминовых кислот и вещества фульвокислотной природы снижают поглощение почвой поливалентных катионов, в том числе радиоактивных изотопов, например ^{59}Fe , в результате образования растворимых металлорганических комплексов [6].

Водорастворимые органические вещества оказывают положительное действие на поглощение железа овсом [2, 9] и фасолью [10].

В радиовегетационных опытах с ^{59}Fe установлено, что ионы железа более активно усваиваются ячменем при внесении в питательный раствор гумусовых веществ [7].

При внекорневом питании растений комплексные формы также положительно влияют на их рост и развитие. Например, железо при нане-

сении на листья поступает в них и во флоэму более активно из ^{59}Fe -ДТПУ, чем из $^{59}\text{FeCl}_2$ [7].

Комплексные формы поливалентных катионов способствуют передвижению металлов по органам растений. Так, при обработке листьев яблони 0,3 % раствором ^{59}Fe -ДТПУ железо интенсивно передвигалось из листьев и распределялось по органам растений, причем активность обнаруживалась даже в корневой системе.

Высокие концентрации гумусовых веществ и искусственных комплексообразователей могут препятствовать поглощению растениями многих химических элементов. Растворимые органические вещества снижают поступление некоторых микроэлементов в ячмень, горох и пшеницу [8].

В вегетационных опытах с водными культурами, в которых изучалось действие фульвокислот на рост и развитие растений, обнаружено, что гумусовые кислоты активно влияют на молекулярно-массовое распределение химических элементов в питательном растворе [4].

Применение гелевой хроматографии показало, что в питательной смеси контрольных вариантов основная часть минеральных элементов и углерода приходилась на низкомолекулярную фракцию (ММ¹ 320) и только 30 % плотного остатка — на высокомолекулярную (ММ > 700). При фракционировании на геле образцов питательного раствора, содержащих фульвокислоты, около 80 % минеральных элементов и углерода были представлены фракцией с ММ > 700 и связаны фульвокислотами.

Фульвокислоты склонны образовывать комплексные соединения. Так, фульвокислоты и некоторые другие водорастворимые органические лиганды подзолистых и болотно-подзолистых почв могут поглощать от 0,3 до 135 ммоль железа на 1 ммоль органического вещества [3, 5].

Ионы железа прочно связываются функциональными группами органических соединений по типу образования комплексов [5]. Кажущиеся константы нестойкости железоорганических соединений, по данным определений несколькими физико-химическими методами, достигают значений порядка 10^{-6} — 10^{-28} .

Таким образом, железоорганические соединения подзолистых и болотно-подзолистых почв по прочности связи железа органическими лигандами не уступают таким сильным комплексообразователям, как лимонная кислота и ЭДТА.

Целью настоящей работы является изучение влияния железофульватных соединений на рост и развитие растений и доступности им железа железорганических соединений.

Объекты и методы исследований

В качестве источников органических лигандов использовали препараты фульвокислот подзолистой и дерново-подзолистой почв, водорастворимые органические вещества болотно-подзолистых и болотных почв, органические вещества лизиметрического раствора дерново-подзолистой почвы, препараты фульвокислот чернозема обыкновенного из Тамбовской области и краснозема из Анасеули ГССР. Методика выделения фульвокислот, а также данные, характеризующие состав и свойства железорганических комплексов, приведены в предыдущих публикациях [3, 4, 5].

Опыты проводили в вегетационной комнате кафедры прикладной атомной физики и радиохимии Тимирязевской академии².

Семена подсолнечника и фасоли предварительно проращивали в кюветках на чистом песке, покрытом фильтровальной бумагой, при оптимальном увлажнении.

При изучении действия железофульватных соединений на рост и развитие растений использовали сосуды емкостью 3 л с питательной смесью Кнопфа без ионов железа. Железофульватные соединения вносили в питательный раствор в концентрации 20, 50, 200, 500 и 1000 мг на сосуд. Растение являлось живым индикатором действия этих соединений.

В вариантах с опрыскиванием использовали растворы железофульватных соединений 0,0005 %, 0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1 %. Растения опрыскивали трижды: сра-

¹ Для краткости ММ обозначается молекулярная масса.

² Автор выражает благодарность профессору В. В. Рачинскому за предоставленную возможность проведения вегетационных опытов с радиоактивными изотопами.

зу же после их перевода на питательный раствор, через две и четыре недели, а уборку, как и при внесении в раствор железозульфатных соединений, через 1,5 мес.

Доступность растениям железа железозульфатных соединений изучали в радиоветегационных опытах с применением изотопа ^{59}Fe . В питательный раствор вносили железозульфатные соединения из расчета $2,7 \cdot 10^{-4}$; 0,2; 0,65; 3,3 мг Fe на 1 мл, а при изучении возможности внекорневого питания железом на поверхность среднего

листа взрослого растения наносили раствор в концентрации 0,2 мг/мл. Доступность железозульфатных соединений определяли при двух концентрациях — $1,2 \cdot 10^{-3}$ и $1,7 \cdot 10^{-4}$ мг/мл. Опыты проводили в стеклянных сосудах емкостью 1 л. После 6 сут экспозиции растения убирали, корни тщательно отмывали, делили на органы, фиксировали, измельчали и определяли радиоактивность исходного раствора и растительного материала при помощи счетчика Т-25-БФЛ и радиометра ПП-8.

Действие железозульфатных соединений на рост и развитие растений

Вегетационные опыты показали положительное действие изучаемых комплексов на рост и развитие подсолнечника при обоих способах их применения. Так, наблюдалось возрастающее положительное действие на подсолнечник железозульфатных соединений в концентрациях 20, 50 и 200 мг на сосуд (рис. 1). При дозе 500 мг на сосуд прибавка урожая была меньше, чем в указанных вариантах, а при дозе 1000 мг на сосуд — минимальной.

В опыте с опрыскиванием растений растворами железозульфатных соединений (рис. 1) небольшая прибавка получена в варианте с 0,001 %-ным раствором.

При опрыскивании растворами комплексов в высоких концентрациях (0,01; 0,05; 0,1 %) происходило равномерное уменьшение сухой массы листьев, стеблей и корней по сравнению с этими показателями в вариантах с оптимальной концентрацией (0,001 %). Наибольшие различия — 2—2,5 раза. Достоверная прибавка урожая к его уровню в контроле получена во всех вариантах опыта (НСР_{0,95} 0,3 г на сосуд).

Во всех случаях применения комплексов урожайность была больше, чем в контроле (без внесения ионов железа). Пропорционально возрастала сухая масса листьев, стеблей и корней подсолнечника (рис. 2). В результате внесения в питательный раствор значительного количества железозульфатных соединений (1000 мг на сосуд) прибавка снижалась в большей степени за счет массы корней, чем надземных органов.

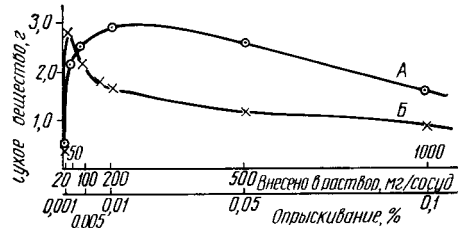


Рис. 1. Накопление сухого вещества подсолнечником (г на растение)

А — внесение комплексов в питательный раствор; Б — опрыскивание.

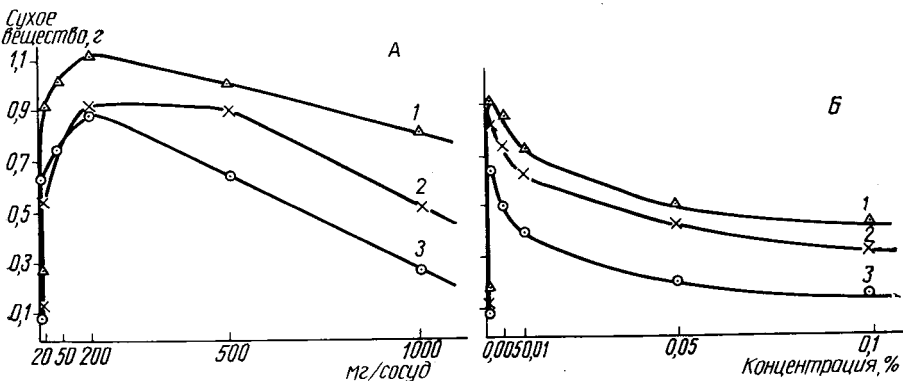


Рис. 2. Изменение сухой массы листьев, стеблей и корней подсолнечника.

1 — листья; 2 — стебли; 3 — корни; остальные обозначения те же, что на рис. 1.

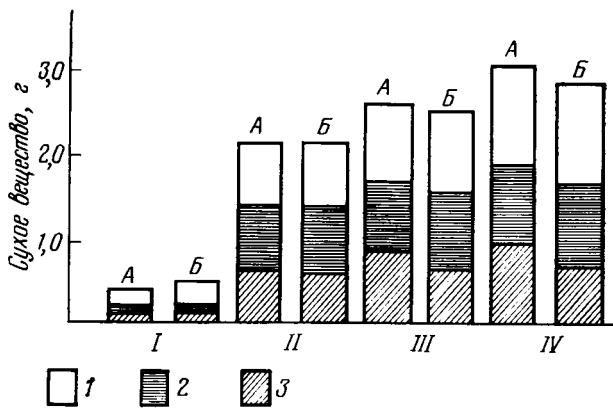


Рис. 3. Доступность растениям подсолнечника разных форм железа. I — контроль; II — FeCl₃; III — лимоннокислое железо; IV — железосульфатные комплексы. Остальные обозначения те же, что на рис. 1 и 2.

Химический анализ сухой массы растений показал, что при внесении железосульфатных соединений в питательный раствор с увеличением их концентрации до 200 мг на сосуд содержание азота, фосфора и калия в растениях возрастало, при дальнейшем повышении концентрации комплексов — незначительно снижалось. В вариантах с опрыскиванием раствором в возрастающих концентрациях (до 0,001 %) содержание этих элементов увеличивалось, но дальнейшее повышение концентрации комплексов вызывало снижение количества азота, фосфора и калия в листьях, стеблях и корнях подсолнечника.

Рост и развитие подсолнечника в значительной мере зависели от химической формы применяемого железа. Железосульфатные соединения при обоих способах применения по эффекту действия превосходили ионные формы (рис. 3). При этом доступность железосульфатных производных в оптимальных концентрациях не уступала доступности лимоннокислого железа, широко применяемого в опытном деле и практике земледелия.

Поступление железа железоорганических соединений в растения

Радиоветегационные опыты показали (табл. 1), что ионы железа, связанные фульвокислотами в комплексы, могут поступать в растения фасоли и подсолнечника. При этом на интенсивность поступления железа влияет не только химическая его форма, но и исходная концентрация этого металла в системе. Во всех вариантах опыта при внесении в раствор железоорганических форм железа обнаружено в растениях в больших количествах (на 10—25 %), чем при внесении FeCl₃. Наиболее эффективны минимальная ($2,7 \cdot 10^{-4}$ мг Fe на 1 мл) и максимальная (3,3 мг Fe на 1 мл) концентрация ионов этого металла, при использовании которых содержание железа в подсолнечнике возрастало соответственно на 19,5 и 24,1 %, а в фасоли — на 25,8 и 22,3 %.

При увеличении исходной концентрации (0,2; 0,65 и 3,3 мг/мл) количество железа, поступившего в растения, возрастало: у подсолнечника — соответственно на 11,5; 19,6 и 24,1 %, у фасоли — на 14,3; 23,1 и 22,3 %. В варианте с концентрацией $2,7 \cdot 10^{-4}$ действие органических форм железа было очень эффективным. В подсолнечник поступало на 30 % больше ионов железа, чем в фасоль.

В листьях подсолнечника и фасоли активность ⁵⁹Fe была больше, чем в стеблях, что позволяет предположить не пассивное, а направленное активное поступление железа в растения.

Поступление железа в подсолнечник и фасоль при разных концентрациях его в растворе

Органы растений	Подсолнечник				Фасоль			
	FeCl ₃		железофульватные комплексы		FeCl ₃		железофульватные комплексы	
	скорость счета, имп/мин	мг на растение	скорость счета, имп/мин	мг на растение	скорость счета, имп/мин	мг на растение	скорость счета, имп/мин	мг на растение
Исходная концентрация в растворе $2,7 \cdot 10^{-4}$ мг Fe на 1 мл								
Листья	975		1187		693		783	
Стебли	952	$2,97 \cdot 10^{-4}$	1039	$3,55 \cdot 10^{-4}$	576	$2,36 \cdot 10^{-4}$	684	$2,97 \cdot 10^{-4}$
Корни	8099		9737		5834		7438	
0,2 мг Fe на 1 мл								
Листья	566		635		646		703	
Стебли	525	0,19	586	0,20	489	0,14	562	0,16
Корни	7389		8032		4565		5579	
0,65 мг Fe на 1 мл								
Листья	499		532		521		613	
Стебли	443	0,46	472	0,55	425	0,39	589	0,48
Корни	5889		6982		3987		4832	
3,3 мг Fe на 1 мл								
Листья	115		226		483		561	
Стебли	95	1,70	216	2,11	366	1,54	482	1,89
Корни	4678		5382		2937		3593	

Для изучения возможности внекорневого питания определяли распределение радиоактивности по органам растений (табл. 2).

За недельный срок меченое железо, внесенное в виде ионных форм и в виде комплексов, обнаружено во всех органах изучаемых растений. При внесении железофульватных соединений поступление железа в растения повысилось ($21 \cdot 10^{-3}$ против $12,0 \cdot 10^{-3}$ мг).

Железофульватные формы способствовали более интенсивному перераспределению ионов металла по органам фасоли. В этих вариантах активность ^{59}Fe в нижнем листе была в 3 раза больше, а в стеблях и корнях — в 2 раза больше, чем при использовании ионных форм железа.

Таблица 2

Распределение железа по органам фасоли при внекорневом питании

Органы растений	FeCl ₃		Железофульватные комплексы	
	скорость счета, имп/100 с	Fe, 10^{-3} мг/орган	скорость счета, имп/100 с	Fe, 10^{-3} мг/орган
1-й лист*	7438	190,0	7107	178
Черешок 1-го листа	109	2,7	122	3,1
Нижний лист	65	1,6	161	4,0
Верхний »	89	2,2	180	4,5
Плоды	102	2,6	152	3,8
Стебель	41	2,3	189	4,7
Корни	24	0,6	48	1,2

* Лист, на поверхность которого наносили железо, меченное ^{59}Fe .

Доступность подсолнечнику железа, связанного в комплекс некоторыми органическими лигандами

Источники органических веществ	$1,7 \cdot 10^{-4}$ Fe, мг/мл			$1,2 \cdot 10^{-3}$ Fe, мг/мл		
	скорость счета, имп/100 с	поглощено Fe, 10^{-2} мг/растение	Fe, % от содержания в растворе	скорость счета, имп/100 с	поглощено Fe, мг/растение	Fe, % от содержания в растворе
Контроль (FeCl_3)	3435	6,17	61,7	1699	0,547	78,1
Фульвокислоты почв:						
подзолистой	4895	8,79	87,9	2035	0,656	93,5
дерново-подзолистой	4810	8,65	86,5	1957	0,631	90,1
чернозема	4649	8,35	83,5	1882	0,607	86,7
краснозема	4610	8,28	82,8	1851	0,596	85,1
Водорастворимые органические вещества:						
низинно-болотной почвы	4488	8,06	80,6	1919	0,618	88,3
лизиметрического раствора	4711	8,46	84,6	1953	0,629	89,8
поверхностных вод						
подзолистых и болотных почв	4583	8,23	82,3	1969	0,634	90,6

Таким образом, железофульватные соединения могут быть хорошими источниками ионов железа как для корневого, так и внекорневого питания растений.

В опыте с подсолнечником при изучении доступности ионов железа, связанных в комплексы различными органическими лигандами, показано, что все формы железа доступны растениям. Железо поглощается из комплексных форм, образованных органическими лигандами, в большем количестве, чем в варианте с FeCl_3 . Интенсивность поступления железа в растения зависит от исходной его концентрации в питательной смеси. При концентрации железа $1,7 \cdot 10^{-4}$ мг/мл растения в вариантах с железоорганическими комплексами поглощали на 19—26 % больше железа, чем в контроле (FeCl_3), при концентрации железа $1,2 \cdot 10^{-3}$ мг/мл — на 8,6 и 15,4 %.

По степени доступности железа растениям комплексы, образованные различными органическими лигандами, при исходной концентрации можно расположить в следующий ряд: фульвокислоты подзолистой почвы > фульвокислоты дерново-подзолистой почвы > органические вещества лизиметрического раствора \approx фульвокислоты чернозема > фульвокислоты краснозема и органические вещества поверхностных вод подзолистых и болотных почв > органические вещества низинной болотной почвы > FeCl_3 .

Различная доступность железоорганических соединений обусловлена сложностью их состава и свойств. Методами систематизированной гелевой хроматографии, адсорбционной и распределительной хроматографии из органических лигандов выделено 4—5 фракций с молекулярными массами от 170 до 11250, различающихся по оптическим свойствам и имеющих различные растворимость, емкость поглощения [4]. Комплексы, образованные этими лигандами, также имеют сложный состав и различаются прочностью связи ионов железа с органическими веществами [4, 5]. Методами ионообменной хроматографии и изотопного обмена показано, что каждый органический лиганд может образовывать 2—5 комплексов, значения рК которых изменяются от 2—3 до 26—28.

Таким образом, состав и свойства железоорганических комплексов определяют их доступность растениям.

Выводы

1. Железофульватные комплексы, вносимые в питательную смесь в возрастающих концентрациях (от 20 до 1000 мг на сосуд), оказали положительное действие на рост и развитие подсолнечника и фасоли. Наибольшая прибавка получена при внесении 200 мг комплексных соединений, при повышении их дозы эффект снижался.

Положительный эффект наблюдался и при опрыскивании растений растворами железофульватных соединений в возрастающих концентрациях (от 0,0001 до 0,1 %), особенно при обработке 0,001 % раствором.

2. Радиоvegetационные опыты показали высокую доступность растениям железа железофульватных комплексов. При оптимальных концентрациях доступность железа этих комплексов не уступает доступности лимоннокислого железа.

3. В опытах с ^{59}F установлено, что железофульватные комплексы более доступны для корневого и некорневого питания фасоли и подсолнечника, чем ионные формы железа.

4. Сравнительное изучение доступности растениям железоорганических комплексов, образованных различными лигандами, показало, что поступление железа в растения определяется составом и свойствами комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова И. В. О физиологической активности гумусовых веществ и продуктов метаболизма микроорганизмов. — В сб.: Органическое вещество целинных и освоенных почв. М.: Наука, 1972, с. 30—70. — 2. Дьяконова К. В., Максимова А. Е. Гумусовые вещества наиболее активной части органических удобрений и их влияние на растения. — *Агрoхимия*, 1968, № 10, с. 84—90. — 3. Карпухин А. И. Исследование взаимодействия фульвокислот и ионов железа методом радиоактивных индикаторов. — Автореф. канд. дис. М., 1970. — 4. Карпухин А. И. Влияние фульвокислот на урожай некоторых сельскохозяйственных растений. — *Изв. ТСХА*, 1979, вып. 2, с. 78—87. — 5. Кауричев И. С., Карпухин А. И., Степанова Л. П. О природе водорастворимых железоорганических соединений почв таежно-лесной зоны. — *Почвоведение*, 1977, № 12, с. 10—19. — 6. Молчанова И. В., Куликов Н. В. Радиоактивные изотопы в системе почва — растение. М.: Атомиздат, 1972. — 7. Островская Л. К., Макарова Г. М., Яковенко Г. М. Карбонатный хлороз и хелатные удобрения. Киев: Урожай, 1973. — 8. Степанова М. Д. Микроэлементы в органическом веществе почв. Новосибирск: Наука, 1976. — 9. Aso S., Sakai J. — *Soil Sci. a. Plant Nutr.*, 1963, vol. 9, N 3, p. 120—137. — 10. Schnitzer M., Poapst P. A. — *Nature*, 1967, vol. 213, N 5076, p. 598—599.

Статья поступила 6 июля 1979 г.

SUMMARY

As pot experiments have shown, complexes of fulvoacids with ions of iron produced beneficial effect on yielding capacity of sunflower and beans. The highest beneficial effect is obtained after application of 200 mg of complex compounds into the solution and after spraying the plants with 0,001 % solution of iron-fulvate complexes.

It is found in the experiment with radioactive isotope ^{59}Fe that iron-fulvate complexes are more available for plants than ion forms of iron. The effect of different organic ligands depends on their composition and properties.