

АГРОХИМИЯ И ПЛОДОРОДИЕ ПОЧВ

УДК 631.412

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПОЧВ И ПОЧВЕННО-ПЕСЧАНЫХ СУБСТРАТОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ МЕДЬЮ, НА МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАСТЕНИЙ ЯЧМЕНЯ

© 2023 г. Д. Л. Пинский^а, *, П. А. Шарый^а, С. С. Манджиева^б, Т. М. Минкина^б,
Л. В. Переломов^с, А. Н. Мальцева^а, Т. С. Дудникова^б

^аИнститут физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,
ул. Институтская, 2, Пущино, 142290 Россия

^бЮжный федеральный университет,
ул. Большая Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

^сТульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
пр-т Ленина, 125, Тула, 300026 Россия

*e-mail: pinsky43@mail.ru

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.

После доработки 12.11.2022 г.

Принята к публикации 14.11.2022 г.

В многофакторном вегетационном эксперименте изучено влияние состава и свойств почв и почвенно-песчаных субстратов, загрязненных различными дозами ацетата меди, на морфометрические показатели проростков ярового ячменя. Показано, что всхожесть и энергия прорастания семян, а также длина корней, надземной части и сухая биомасса растений сложным образом зависят от концентрации Си в почвах и субстратах, а также их буферности по отношению к тяжелым металлам. Установлено наличие двух механизмов влияния Си на развитие растений: метаболического при $C_{Cu} \leq 500$ мг/кг почвы и диффузионного при $C_{Cu} \geq 500$ мг/кг. Методами регрессионного анализа экспериментальных данных получено уравнение множественной регрессии, объединяющее морфометрический показатель растений, концентрацию Си в субстратах и буферность почв по отношению к Си. На его основе в координатах буферность почв–концентрация Си на плоскости построена линия значений предельно допустимых концентраций Си в почвах в диапазоне от 17 до 2047 мг/кг, позволяющая отделить зону допустимого развития растений ячменя (уменьшение морфометрического показателя на 15%) от зоны превышения принятого значения предельно допустимой концентрации Си. Таким образом, предельно допустимая концентрация рассматривается не как фиксированная величина, а как функция концентрации Си, буферности почв по отношению к тяжелым металлам и виду растения.

Ключевые слова: буферность почв к тяжелым металлам, многофакторный эксперимент, морфометрические параметры, предельно допустимая концентрация

DOI: 10.31857/S0032180X2260113X, **EDN:** HBYSHQ

ВВЕДЕНИЕ

Прогрессирующее загрязнение окружающей среды соединениями тяжелых металлов антропогенного происхождения представляет серьезную опасность для растений, животных и человека. Около 11% почв территории России имеют высокий уровень техногенного загрязнения этими элементами, в ряде регионов данный показатель значительно больше среднего уровня, что приводит к нарушению естественных биогеохимических циклов веществ, накоплению токсичных элементов в трофических цепях, первым звеном которых является растение, а конечным — человек [17, 24, 25, 27, 34, 36]. Этому способствуют та-

кие свойства тяжелых металлов (ТМ), как токсичность, низкая миграционная способность многих из них и недоступность биоразложению. Загрязнение окружающей среды ТМ стало серьезной и широко распространенной экологической угрозой, особенно в городах и крупных промышленных агломерациях [22].

Большая часть антропогенных выбросов ТМ в той или иной форме аккумулируется в почвах, делая их токсичными для живых организмов [8]. Как показали исследования последних лет, техногенные соединения ТМ в почвах ведут себя сложным образом. В естественных условиях они термодинамически нестабильны и потому более реакционноспособны по сравнению с соедине-

ниями ТМ в незагрязненных почвах. В процессах трансформации соединения ТМ переходят в более устойчивые формы, которые накапливаются в почвах до концентраций, многократно превышающих фон и значения предельно допустимых концентраций (ПДК) [20]. В Европейском союзе запрет на использование этилированного бензина вышел в 2000 г. Отдельные страны-участницы ЕС ввели запрет на него еще раньше. Несмотря на использование свободного от свинца топлива и катализаторов, поглощающих вредные выбросы, в придорожных экосистемах постоянно обнаруживается высокое остаточное содержание свинца, что представляет серьезную экологическую проблему [11, 18, 27, 33, 37]. Следует отметить, что самоочистка почв от загрязнения ТМ — процесс весьма медленный. Уменьшение концентрации ТМ в почвах в 2 раза зависит от типа почвы и занимает для кадмия — 13–110 лет, цинка — 70–510 лет, ртути — 250 лет, меди — 310–1500 лет, свинца — 770–5900 лет при сохранении их токсических свойств [16].

Токсичность ТМ по отношению к живым организмам обусловлена целым рядом физических и химических особенностей соединений металлов, условий среды и свойств организмов: электронной конфигурацией ТМ, электроотрицательностью, потенциалом ионизации, величиной окислительно-восстановительного потенциала, сродством к отдельным химическим группам твердых фаз, а также способностью проникать через клеточные оболочки растений и образовывать прочные соединения на поверхности и внутри клетки [1, 10, 29]. По токсичности к живым организмам ТМ в общем образуют ряд: $Hg > Cu > Zn > Ni > Pb > Cd > Cr > Sn > Fe > Mn > Al$ [21], хотя в зависимости от вида организма и критериев оценки, порядок элементов в рядах токсичности может изменяться [3]. ТМ обладают кумулятивным действием и способны накапливаться в живых организмах [31, 32, 35].

Свойства почвы играют важнейшую роль в биодоступности тяжелых металлов. Уровень накопления этих соединений в растениях помимо прочего зависит от рН среды, влажности почвы, состава и свойств твердых фаз, свойств самого металла и вида растения [22, 23, 25, 26, 28].

В настоящее время среди ученых и специалистов достигнуто понимание того, что сорбция ТМ почвами и их компонентами является ключевым фактором, регулирующим их поведение и функции в системе почва—раствор—растение, в том числе возможность вхождения ТМ в трофические цепи [38]. Однако механизмы стабилизации ТМ в почвах изучены недостаточно. Почва является поликомпонентным гетерофазным природным телом, в котором реализуются разнообразные механизмы взаимодействия тяжелых металлов с

твердыми компонентами почв и компонентами почвенного раствора. Показана возможность образования внешне- и внутрисферных поверхностных комплексов (неспецифическая и специфическая адсорбция), формирование поверхностных и собственных малорастворимых соединений, соосаждение с солями других металлов, гетерофазное изоморфное замещение центральных атомов в структуре глинистых минералов почв и образование собственных аутигенных минералов [12–14]. Все эти механизмы и условия их реализации крайне слабо изучены в комплексе и, особенно, их взаимосвязь с составом, свойствами почв и поведением ТМ.

Цель работы — исследование влияния состава и свойств почв, загрязненных разными дозами ацетата меди, на морфометрические характеристики растений ярового ячменя и разработка метода оценки ПДК Cu на основе полученных данных.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для выявления роли физических, химических и биологических (питание) факторов на развитие растений в присутствии ионов Cu^{2+} в почвах был поставлен многофакторный эксперимент с использованием двух почв, почвенно-песчаных субстратов на их основе и ацетата меди ($Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$). Ацетат меди использовали, чтобы не вносить в почву дополнительных элементов питания в виде нитрат иона. За основу для приготовления субстратов брали верхние гумусовые горизонты (0–20 см) серой лесной почвы (Haplic Luvisol Siltic) с опытной полевой станции Института физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН (Московская область) и чернозема обыкновенного карбонатного (Haplic Calcic Chernozem) из особо охраняемой природной территории Персиановская степь (Ростовская область). Образцы почв высушивали, удаляли неразложившиеся растительные остатки, аккуратно разминали комочки почвы пестиком с резиновым наконечником и просеивали через сито с размером ячеек 1 мм.

Речной песок отмывали раствором 0.1 М HCl несколько раз, затем водопроводной водой до полного удаления растворимых в кислоте солей и высокодисперсных фракций, затем дистиллированной водой до отсутствия реакции на Cl. Высушивали и просеивали через сито с размером ячеек 1 мм. Песок использовали для приготовления почвенно-песчаных субстратов в качестве относительно нейтральной добавки, которая обладает очень низкими физико-химическими характеристиками и не оказывает существенного влияния на развитие растений, но разбавляет почву и тем самым уменьшает количественные характеристики аддитивных показателей состава и свойств почвы при сохранении их качественных характе-

Таблица 1. Основные физические и химические свойства почв и почвенно-песчаных субстратов

Параметр	Чернозем обыкновенный карбонатный				Серая лесная почва				Песок
Доза песка, %	0	25	50	75	0	25	50	75	100
Частицы <0.001 мм, %	28.6	21.45	14.5	7.45	15.95	11.70	8.31	4.30	—
Частицы <0.01 мм, %	48.1	36.18	24.05	12.03	35.07	26.30	17.68	8.11	0.4
pH _{водн}	7.30	7.35	7.39	7.36	5.66	5.71	5.74	5.72	5.31
Гумус, %	3.70	2.78	1.85	0.93	1.21	0.78	0.60	0.26	0.03
ЕКО, смоль(+)/кг	36.0	27.27	18.54	12.81	17.20	12.90	10.75	6.45	1.74
Обменные катионы, смоль(+)/кг	Ca ²⁺	30.0	20.27	15.54	10.81	9.01	6.26	4.15	1.99
	Mg ²⁺	4.10	3.13	2.95	1.84	2.25	1.52	1.02	0.53
CO ₂ карб, %	0.25	0.19	0.13	0.063	0.42	0.32	0.21	0.11	—
Fe _{подв} + Al _{подв} , %	5.09	3.82	2.55	1.27	3.12	2.34	1.56	0.78	—
Буферность почв к ТМ, баллы (по Ильину)	39.5	28.0	22.5	17.5	22.5	21.5	15.0	13.5	5.0

* Подвижные формы Fe + Al определяли по Ильину и Сысо [7].

Таблица 2. Схема вегетационного эксперимента по влиянию катионов Cu на растения ячменя в почвенно-песчаных субстратах на основе чернозема обыкновенного и серой лесной почвы

№	Вариант опыта	№	Вариант опыта
1	Контроль (серая лесная почва, чернозем обыкновенный)	11	Почва + 25% песка + Cu 1000 мг/кг
2	Контроль почва + Cu 250 мг/кг	12	Почва + 25% песка + Cu 2000 мг/кг
3	Контроль почва + Cu 500 мг/кг	13	Почва + 50% песка + Cu 250 мг/кг
4	Контроль почва + Cu 1000 мг/кг	14	Почва + 50% песка + Cu 500 мг/кг
5	Контроль почва + Cu 2000 мг/кг	15	Почва + 50% песка + Cu 1000 мг/кг
6	Контроль почва + 25% песка	16	Почва + 50% песка + Cu 2000 мг/кг
7	Контроль почва + 50% песка	17	Почва + 75% песка + Cu 250 мг/кг
8	Контроль почва + 75% песка	18	Почва + 75% песка + Cu 500 мг/кг
9	Почва + 25% песка + Cu 250 мг/кг	19	Почва + 75% песка + Cu 1000 мг/кг
10	Почва + 25% песка + Cu 500 мг/кг	20	Почва + 75% песка + Cu 2000 мг/кг

ристик. Основные физические и химические свойства исследуемых почв и почвенно-песчаных субстратов на их основе представлены в табл. 1.

Вегетационные эксперименты проводили в соответствии со схемой, представленной в табл. 2 в трехкратной повторности. Влияние состава и свойств субстратов и разных доз ацетата Cu на развитие растений ячменя исследовали методом проростков. В качестве растений использовали ячмень яровой сорта “Ратник” (*Hordeum sativum distichum*). Предварительно оценивали всхожесть и силу прорастания семян по методикам, описанным в ГОСТ 12038-66 и 12040-66.

Для вегетационных экспериментов готовили 4 серии сосудов с субстратом в трех повторностях. Предварительно готовили соответствующие субстраты почвы с песком сразу для трех сосудов и вносили туда необходимые количества растерто-

го порошка Cu(OAc)₂·H₂O. Смесь тщательно перемешивали и помещали в вегетационные сосуды по 1 кг в каждый. Затем в сосуды добавляли дистиллированную воду в количестве 60% полной влагоемкости и оставляли на 14 сут при постоянной температуре (22–25°C) и влажности и периодическом перемешивании в сосудах. При этом учитывали изменения полной влагоемкости при добавлении песка (вес. %): почва (100%) – 33.4, почва + 25% песка – 28.0, почва + 50% песка – 24.1, почва + 75% песка – 17.8, песок (100%) – 15.0. В каждый сосуд высаживали по 10 зерен ярового ячменя, сосуды взвешивали на технических весах. Влажность в сосудах поддерживали периодическим поливом дистиллированной водой. Необходимое количество влаги определяли взвешиванием. Выращивание ячменя продолжали в течение месяца при неизменных условиях. Через месяц рас-

тения ячменя убирали, измеряли длину и массу целого растения, надземной части и корней, а также сухую биомассу растений.

В качестве общего контроля использовали чернозем обыкновенный и серую лесную почву без каких-либо добавок. В качестве частного контроля использовали почвенно-песчаные субстраты без внесения Си, а также чернозем и серую лесную почву без внесения песка, но с внесением Си в дозах 250, 500, 1000 и 2000 мг/кг почвы.

Приготовленные таким образом почвенно-песчаные субстраты имели разные количественные показатели основных физических и химических свойств, но при этом сохранялся качественный состав и основные свойства носителей этих свойств. В исходных почвах и приготовленных на их основе почвенно-песчаных субстратах рассчитывали буферность по отношению к тяжелым металлам ($Q_{\text{буф}}$) по [6]. Как известно, она равна сумме показателей: $\text{pH}_{\text{водн}} + \text{содержание гумуса, \%} + \text{CO}_2 \text{ карб, \%} + (\text{Fe} + \text{Al})_{\text{подв, \%}} + \text{содержание частиц} < 0.01 \text{ мм, \%}$. Каждому показателю, используемому в расчетах, соответствует определенное количество баллов в зависимости от его величины и вклада в буферные свойства почв и, таким образом, сама буферность также выражается в баллах. Цена балла для каждого показателя определена эмпирически [4–6]. Таким образом, показатель буферности включает все основные характеристики почв, определяющие поведение и функции ТМ в системе почва–растение. Величины буферностей почв и субстратов представлены в табл. 1.

Градации буферности почв по отношению к тяжелым металлам, согласно работе Ильина и Сысо [7], позволяют оценить буферность почв и почвенно-песчаных субстратов на их основе в пределах повышенной–низкая (верхние границы) для чернозема обыкновенного и низкая в пределах средняя–низкая для серой лесной почвы.

Методы анализа. Для определения основных физических и химических свойств почв и субстратов использовали стандартные методы, обычно применяемые для общей характеристики почв: $S_{\text{орг}}$ – титриметрический вариант метода Тюрина с окислением в термостате при 140°C; значения $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ – потенциометрический метод с использованием рН-метра Sartorius Basic Meter PB-11, 2012 при соотношении почва : вода 1 : 2.5; обменные Ca^{2+} , Mg^{2+} – в образцах вытеснением 1 М раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ при рН 6 (анализ Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворах проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Perkin Elmer Analyst 400, США); гранулометрический состав определяли методом пипетки с пептизацией пирофосфатом натрия; CO_2 карбонатов – ацидометрическим методом; емкость катионного обмена – ме-

тодом Бобко–Аскинази–Алешина в модификации ЦИНАО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние меди и песка на всхожесть и энергию прорастания. Основные результаты вегетационного эксперимента представлены в табл. 3. Используемый в опыте яровой ячмень сорта “Ратник” отличался высокой дружностью прорастания и почти стопроцентной всхожестью в серой лесной почве и черноземе. Увеличение содержания песка в субстратах практически не влияло на эти показатели, а увеличение дозы вносимой меди заметно снижало их. При этом с увеличением содержания песка в субстратах влияние меди усиливалось (рис. 1).

Внесение в почву ацетата меди оказывает сильное влияние на растения уже на ранних стадиях развития. В целом зависимости всхожести и энергии прорастания семян близки по форме. Однако влияние Си на данные показатели в субстратах с высоким содержанием песка более сильное, чем в исходных почвах. При дозах Си в почвах <250 мг/кг влияние металла на всхожесть слабое или отсутствует (рис. 1а). Затем происходит быстрое уменьшение всхожести и энергии прорастания (примерно до дозы 500 мг/кг), после чего продолжается более медленное снижение этих показателей. В опытах с субстратами серой лесной почвы семена не прорастали при дозах >1000 мг/кг. Из полученных данных можно сделать два вывода. Во-первых, добавление песка в почву сопровождалось уменьшением буферности почвенно-песчаных субстратов по отношению к Си и, следовательно, усилением негативного влияния Си на всхожесть и энергию прорастания семян [4]. Во-вторых, при относительно высоких дозах Си в субстратах и низкой буферности последних, очевидно, нарушаются защитные механизмы в самом зерне. Медь проникает через внешние оболочки непосредственно к зародышу и влияет на его развитие [9].

Влияние песка в почвенно-песчаных субстратах на развитие растений ячменя. На рис. 2 представлены данные по влиянию содержания песка в почвенно-песчаных субстратах на морфометрические характеристики растений. Сам по себе песок не обладает токсическим эффектом. Его негативное действие проявляется косвенным образом и связано с уменьшением буферности почв по отношению к ТМ и содержания элементов питания в субстратах по мере увеличения в них доли песка. Так, при внесении песка в количестве 75% в чернозем обыкновенный длина корней уменьшилась на 21.0%, надземной части – на 24.0%, вес сухой биомассы – на 9.1% относительно исходной почвы; в серой лесной почве – на 26.0, 26.9 и 16.2% соответственно. Таким образом, длина корней и

Таблица 3. Результаты вегетационного эксперимента с почвенно-песчаными субстратами чернозема обыкновенного и серой лесной почвы при разных значениях буферности по отношению к ТМ и концентрации меди (значение величины $\pm$ стандартное отклонение)

C _{Cu} , мг/кг	Чернозем обыкновенный				C _{Cu} , мг/кг	Серая лесная почва			
	субстраты: буферность, балл					субстраты: буферность, балл			
	39.5	28.0	22.5	17.5		22.5	21.5	15.0	13.5
Длина корней, см									
47.2	40.4 ± 1.4	46.7 ± 1.6	35.2 ± 2.0	31.9 ± 1.9	17.0	39.4 ± 1.7	45.6 ± 1.8	33.2 ± 2.0	29.3 ± 3,6
297.2	35.1 ± 1.7	29.6 ± 2.2	25.9 ± 1.5	25.0 ± 2.1	267.0	25.8 ± 2.0	16.7 ± 2.2	13.5 ± 4.7	10.2 ± 2.1
547.2	28.2 ± 1.9	22.5 ± 2.3	18.3 ± 2.6	10.1 ± 2.0	517.0	17.3 ± 2.0	9.9 ± 1.8	5.5 ± 1.9	4.1 ± 2.3
1047.2	20.8 ± 1.7	16.8 ± 1.9	13.1 ± 2.1	9.5 ± 2.7	1017.0	10.5 ± 2.9	5.9 ± 1.7	3.1 ± 1.3	2.2 ± 1.0
2047.2	12.1 ± 1.8	4.2 ± 2.5	2.5 ± 2.6	1.7 ± 2.0	2017.0	8.6 ± 2.0	1.1 ± 0.5	0.8 ± 0.4	—
Длина надземной части, см									
47.2	49.2 ± 1.6	52.1 ± 1.9	43.9 ± 1.8	37.4 ± 2.0	17.0	48.4 ± 1.8	51.4 ± 2.0	41.8 ± 1.7	35.4 ± 1.9
297.2	44.5 ± 2.0	42.1 ± 2.3	37.4 ± 2.0	32.2 ± 2.6	267.0	41.8 ± 2.4	36.2 ± 2.7	30.3 ± 2.3	18.3 ± 2.6
547.2	43.8 ± 3.6	40.6 ± 2.8	31.9 ± 2.5	25.6 ± 2.9	517.0	41.5 ± 2.8	28.1 ± 2.9	26.0 ± 2.3	13.6 ± 2.1
1047.2	36.8 ± 2.5	29.7 ± 2.0	19.3 ± 3.3	18.6 ± 4.1	1017.0	33.2 ± 2.7	25.6 ± 5.8	14.7 ± 3.1	5.4 ± 2.7
2047.2	25.2 ± 2.7	16.6 ± 2.0	11.5 ± 2.6	8.2 ± 2.7	2017.0	10.5 ± 2.4	10.7 ± 4.1	5.6 ± 2.6	—
Сухая биомасса растений, дециграмм/сосуд									
47.2	21.8 ± 1.0	22.2 ± 2.0	20.7 ± 4.3	20.0 ± 3.0	17.0	21.6 ± 1.4	22.0 ± 1.9	19.8 ± 1.2	18.1 ± 1.7
297.2	18.0 ± 2.9	17.5 ± 3.0	13.3 ± 4.0	11.9 ± 2.9	267.0	15.6 ± 1.3	13.5 ± 1.5	9.7 ± 1.3	8.2 ± 1.5
547.2	14.2 ± 5.0	12.5 ± 1.8	9.7 ± 1.7	8.4 ± 2.1	517.0	13.1 ± 1.4	10.5 ± 1.4	7.7 ± 1,3	4.8 ± 1.8
1047.2	13.1 ± 4.2	10.7 ± 2.7	8.1 ± 3.0	7.9 ± 3.0	1017.0	10.6 ± 1,6	8.2 ± 1.3	4.9 ± 1.2	4.1 ± 1.5
2047.2	10.0 ± 1.8	8.0 ± 2.2	5.5 ± 1.6	5.1 ± 1.5	2017.0	3.4 ± 1.1	1.9 ± 1.0	1.1 ± 0.7	—
Всхожесть, %									
47.2	100	100	99	100	17.0	100	100	99	99
297.2	98	98	96	93	267.0	93	94	88	83
547.2	79	79	74	67	517.0	72	72	60	54
1047.2	56	53	53	42	1017.0	49	45	35	26
2047.2	32	25	25	15	2017.0	20	15	9	2
Энергия прорастания, %									
47.2	100	99	98	99	17.0	99	99	99	97
297.2	94	94	92	89	267.0	91	89	82	77
547.2	75	67	71	60	517.0	69	66	52	43
1047.2	53	45	42	37	1017.0	45	38	28	13
2047.2	22	20	16	8	2017.0	13	8	3	0

надземной части являются более чувствительными маркерами, реагирующими на изменение условий роста растений по сравнению с сухой биомассой. При этом найдена достаточно сильная связь между этими двумя морфометрическими показателями — траектории рассчитанных зависимостей для двух разных почв лежат в непосредственной близости друг от друга (рис. 3).

Интересно, что при дозе песка <25% длины корней и надземной части растений несколько увеличиваются. Очевидно, это связано с некоторым улучшением физических характеристик поч-

вы: облегчением гранулометрического состава и связанное с этим улучшением водопроницаемости и воздушного режима при относительно удовлетворительном количестве элементов питания. Увеличение проницаемости почвы увеличивает доступность подвижных форм элементов питания и усвоение их растениями [30]. Одновременно увеличивается доступность Cu. При дальнейшем увеличении содержания песка в субстратах морфометрические показатели растений ухудшаются вследствие недостатка элементов питания и негативного влияния Cu.

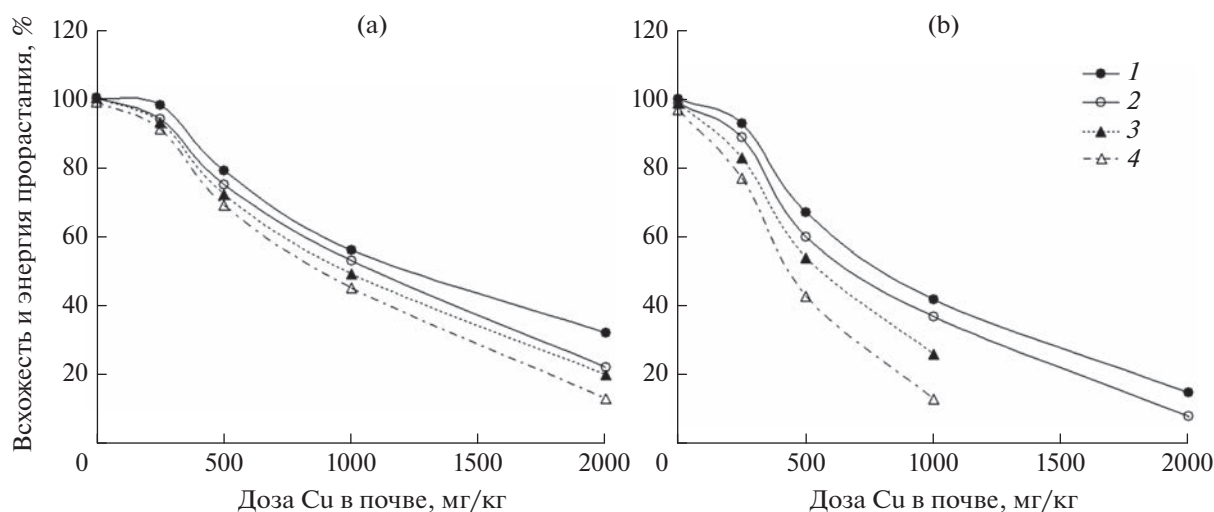


Рис. 1. Влияние дозы Cu на всхожесть (1, 3) и энергию прорастания (2, 4) семян ячменя ярового в черноземе (1, 2), серой лесной почве (3, 4) (а) и в почвенно-песчаных субстратах на их основе при содержании песка 75% (б).

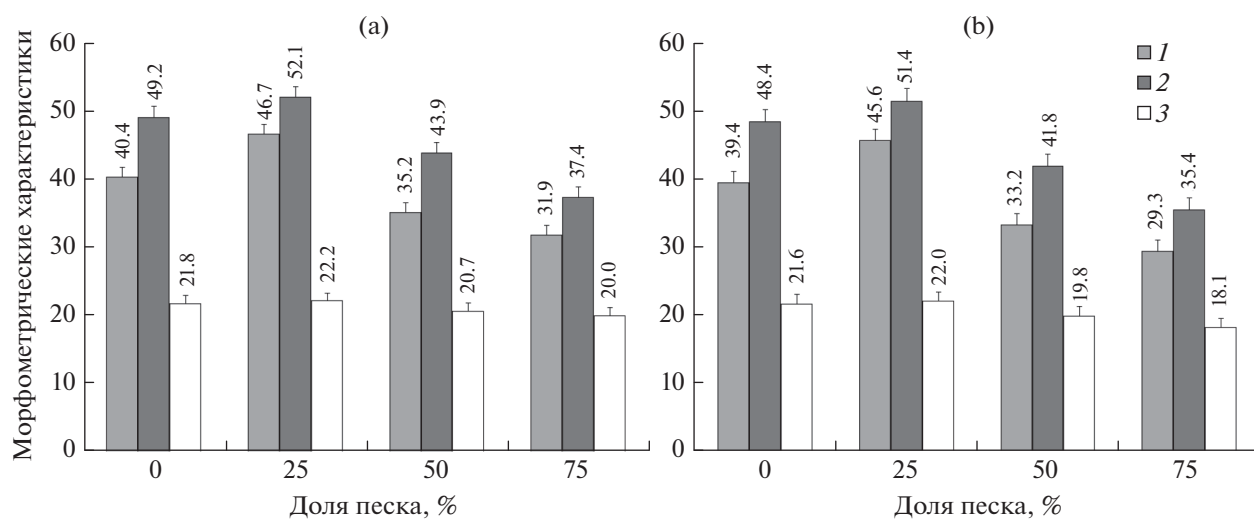


Рис. 2. Зависимость длины (см) корней (1), надземной части (2) и сухой биомассы (дг/сосуд) (3) проростков ячменя от доли песка (%) в субстратах чернозема обыкновенного (а) и серой лесной почвы (б).

Влияние концентрации меди на развитие ячменя при разных значениях буферности. Увеличение доли песка в почвенно-песчаных субстратах ведет к уменьшению буферности почв по отношению к ТМ, а это неизбежно приводит к усилению негативного действия ТМ на растения. Так, увеличение концентрации экзогенной меди в субстратах оказывает возрастающий негативный эффект на развитие растений (рис. 4). Во всех случаях с увеличением концентрации Cu происходит значительное снижение морфометрических показателей. Общий характер изменений длины корней и сухой биомассы растений одинаков как в субстратах серой лесной почвы, так и в субстратах чернозема. Однако в субстратах серой лесной почвы негативный эффект выражен сильнее, чем

в субстратах чернозема обыкновенного, что связано с более высокой буферностью чернозема и его субстратов. Так, в субстратах серой лесной почвы в интервале концентрации Cu до 500 мг/кг уменьшение длины корней происходит очень быстро, а при концентрации >1000 мг/кг практически не изменяется. В субстратах чернозема параболический характер уменьшения длины корней в целом выражен намного слабее и продолжается при концентрации Cu > 1000 мг/кг.

Зависимости длины надземной части растений от концентрации Cu имеют более сложный характер. Для растений на серой лесной почве и черноземе, а также субстрате чернозема с 25% песка наблюдается плечо в интервале концентраций Cu 250–500 мг/кг, свидетельствующее о

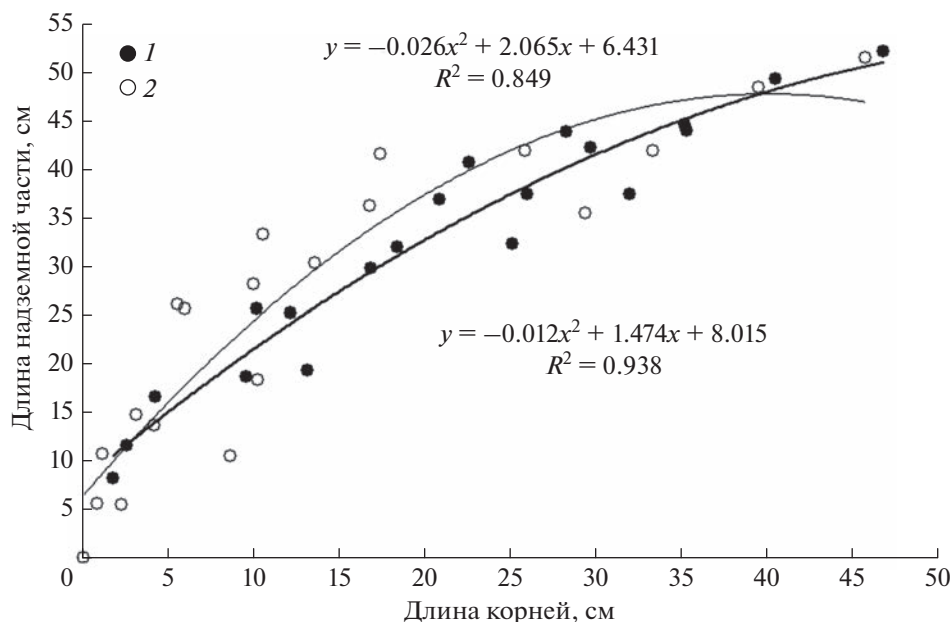


Рис. 3. Взаимосвязь длины надземной части и корней проростков ячменя ярового по результатам вегетационного эксперимента: 1 — чернозем обыкновенный и субстраты на его основе, 2 — серая лесная почва и субстраты на его основе.

кратковременной стабилизации развития растений и последующем снижении длины надземной части вплоть до самых высоких доз Cu . При содержании песка 75% в субстрате серой лесной почвы и дозах >1000 мг/кг наблюдалась гибель растений ячменя.

Как и в случае с длиной корней, уменьшение сухой биомассы в интервале концентраций Cu до 500 мг/кг происходит значительно быстрее, чем при более высоких концентрациях. Причем переход от быстрой стадии к более медленной выражен достаточно резко. Особенно четко это проявляется в субстратах с низкой буферностью при содержании Cu около 500 мг/кг. По-видимому, это связано с изменением механизмов воздействия Cu с растениями. При концентрации $Cu < 500$ мг/кг почвы, ингибируются наиболее активные и доступные механизмы, определяющие развитие растений. При этом тяжелые металлы активно поглощаются растениями посредством метаболических механизмов. При больших концентрациях ТМ их поступление осуществляется пассивно посредством диффузии в свободное пространство корня [9]. Во всех случаях влияние Cu на развитие растений в черноземе слабее, чем в серой лесной почве.

Буферные свойства почв и нормирование ТМ в почвах. На морфометрические характеристики растений влияют свойства самого растения, концентрация ТМ, а также буферные свойства почв и субстратов. Для выявления количественных закономерностей влияния каждого из этих факторов был проведен регрессионный анализ исследуе-

мой системы. В частности, построены уравнения множественной регрессии, включающие морфометрические характеристики растений (MX), концентрацию Cu в субстратах (C_{Cu}), буферность субстратов (Q_{buf}) по Ильину [6]. При выполнении регрессионного анализа характеристики почв, субстратов и морфометрические показатели растений были объединены в общую базу данных. Из трех морфометрических показателей для анализа была выбрана длина надземной части растений ячменя как наиболее чувствительная к условиям развития и функционально тесно связанная с длиной корня характеристика.

В общем виде уравнения множественной регрессии с тремя переменными имеют вид:

$$MX = -aC_{Cu} + bQ_{buf} - c \ln(C_{Cu}) + d, \quad (1)$$

где MX — морфометрическая характеристика растений; C_{Cu} — концентрация Cu в почвах и субстратах, мг/кг; Q_{buf} — буферность, балл; a, b, c, d — положительные значения коэффициентов при параметрах уравнения (1), представленные в табл. 4.

Напомним, что буферность почв является комплексным показателем, который учитывает влияние важнейших компонентов и свойств почв на поведение и функции ТМ в почвах. Таким образом, уравнение (1) по существу значительно шире, чем в случае, когда переменные соотносятся с одним какому-либо свойству или функции. Во всех используемых регрессионных моделях переменные значимы и линейно независимы по критерию, представленному в работе [19].

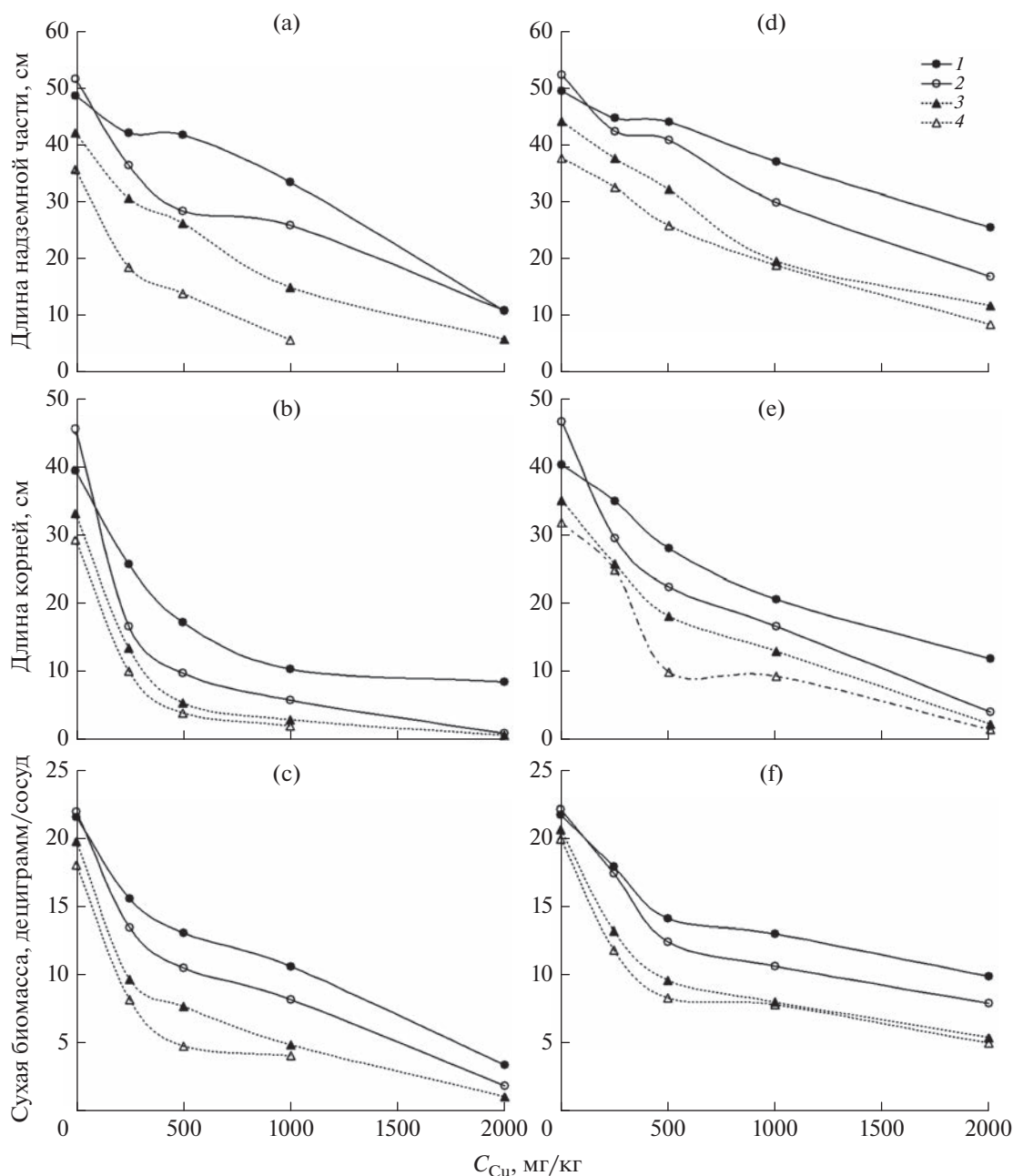


Рис. 4. Зависимость длины надземной части (а, d), корней (b, e) и сухой биомассы (г/сосуд) ячменя ярового (с, f) от концентрации Cu в субстратах серой лесной почвы (а, b, с) и чернозема обыкновенного (d, e, f) при разных значениях буферности (балл) — для а, b, с: 1 — 22.5, 2 — 21.5, 3 — 15.0, 4 — 13.5; для d, e, f: 1 — 39.5, 2 — 28.0, 3 — 22.5, 4 — 17.5.

Таблица 4. Статистики связи морфометрических характеристик ячменя с концентрацией меди и буферностью почвы в соответствии с уравнением (1)

Параметр	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	R^2	<i>P</i>
W , вес сухой биомассы, г/сосуд	0.0001479	0.03349	0.310	2.357	0.939	$<10^{-6}$
L_R , длина корней, см	0.002132	0.7601	6.985	44.02	0.917	$<10^{-6}$
L_{abg} , длина надземной части, см	0.01025	0.9036	3.235	36.10	0.898	$<10^{-6}$

Примечание. R^2 — коэффициент детерминации, P — уровень значимости.

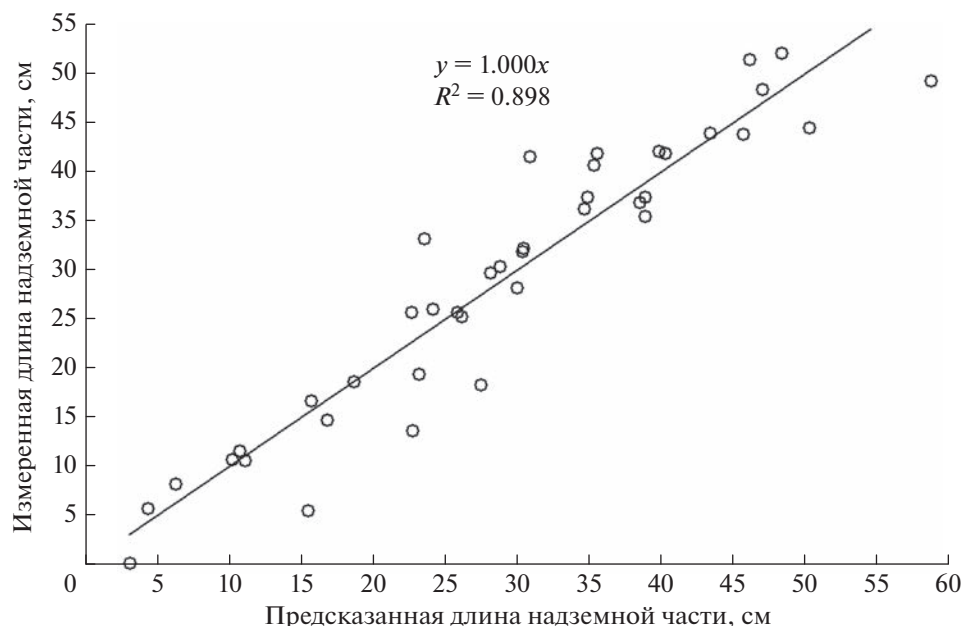


Рис. 5. Связь между измеренными и предсказанными значениями длины надземной части L_{abg} при использовании объединенных данных чернозема, серой лесной почвы и субстратов на их основе.

Для оценки ошибок в буферности почв Q_{buf} использовали уравнение множественной регрессии вида:

$$Q_{buf} = a' MX + b' C_{Cu} + c' \ln(C_{Cu}) + d', \quad (2)$$

где a' , b' , c' , d' – коэффициенты регрессионного уравнения (2), и рассчитали значения буферности при разных концентрациях Cu и значениях MX . Ошибку Q_{buf} оценивали как стандартное отклонение разности между измеренными и предсказанными этой моделью значениями Q_{buf} .

Чтобы получить представление о точности используемых моделей, провели сравнение измеренных и предсказанных значений L_{abg} , рис. 5. Из графика видно, что измеренные и рассчитанные по уравнению (1) длины надземной части плотно ложатся вблизи прямой линии с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.898$ при уровне значимости $P < 10^{-6}$. Ошибки буферности (Q_{buf}) для разных морфометрических показателей составляют 3.98 балла по W , 4.24 балла по L_{abg} и 4.29 балла по L_R . Ошибки MX составляют 3.90 см по L_R , 4.55 см по L_{abg} и 0.15 г/сосуд по W .

Для оценки ПДК Cu в почвах рассмотрим взаимосвязь длины надземной части растений с буферностью почв и концентрацией меди в них. Из экспериментальных данных известно, что максимальные значения MX соответствуют 52.1 см для длины надземной части (L_{abg}). Примем, что критические значения MX_0 соответствуют 15%-ному снижению морфометрических показателей относительно незагрязненной почвы

и эта величина соответствует достижению ПДК Cu в почвах. В условиях настоящего эксперимента величина MX_0 будет соответствовать длине надземной части 44.3 см. Фиксируя критическое значение MX_0 , находим из уравнения (1):

$$Q_{buf} = [aC_{Cu} + c\ln(C_{Cu}) - (d - MX_0)]/b. \quad (3)$$

Подставим в уравнение (3) значения постоянных a , b , c , d из табл. 4 и рассчитаем величину Q_{buf} при нескольких концентрациях Cu для субстратов чернозема, серой лесной почвы и почвенно-песчаных субстратов в диапазоне 17–2047 мг/кг (рис. 6).

Уравнение (3) позволяет на плоскости в координатах концентрация меди–буферность построить зависимость, каждая точка которой соответствует значениям MX_0 и, следовательно, значениям ПДК Cu , которые делят поле на две зоны: снижение длины надземной части растений ячменя на $\leq 15\%$ и на $\geq 15\%$. Выделенная серым областью диаграммы показывает зону неопределенности шириной в две стандартных ошибки (± 4.24 балла). Граница между этими зонами в каждой точке соответствует величине ПДК для почв, загрязненных Cu , на которых выращивается ячмень. Она выражается как функция буферности почв, концентрации Cu и вида растения. Очевидно, что для других растений при постоянных прочих условиях граница будет другой. А сама величина ПДК не является постоянной величиной по отношению к ТМ и изменяется в зависимости от буферности почв и концентрации ТМ и вида расте-

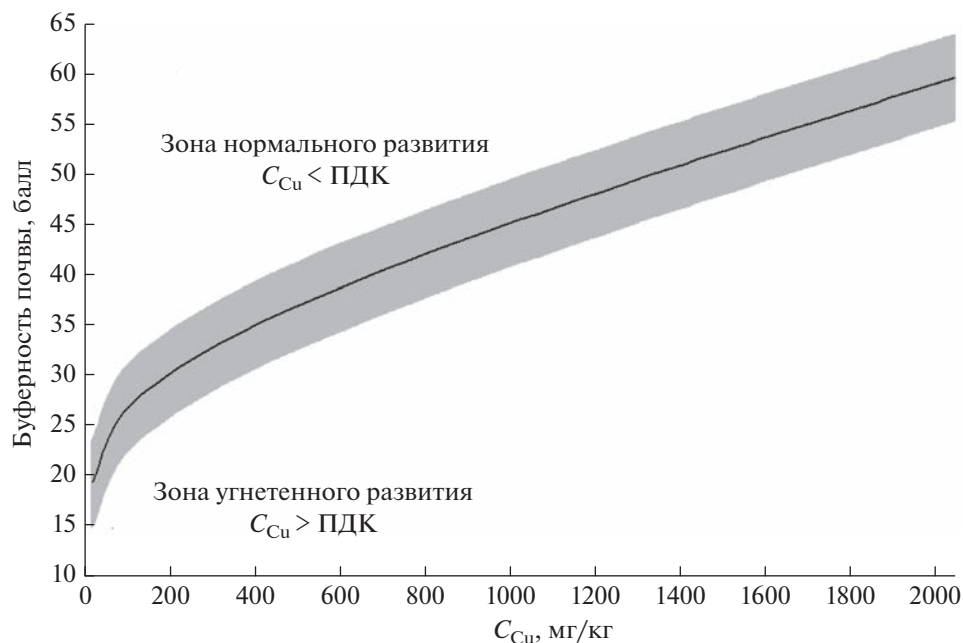


Рис. 6. Рассчитанная по формуле (2) кривая, отвечающая критическому значению MX_0 (длине надземной части $L_{abg} = 44.3$ см).

ния. В области, расположенной выше этой кривой, ячмень яровой развивается в пределах допустимых ПДК, ниже — он угнетен больше допустимых значений из-за слишком низкой буферности почвы и/или чрезмерно высокой концентрации меди.

В качестве примера с учетом неопределенности рассмотрим возможное значение ПДК Cu при буферности почвы 30 баллов (черноземы и среднесуглинистые серые лесные почвы). Из рис. 6 следует, что ПДК Cu составляет 190 ± 130 мг/кг. Полученные данные несколько выше установленных для почв России ОДК [15]. Вместе с тем эти границы с учетом неопределенности входят в принятые в Германии безопасные концентрации Cu в почвах сельхозугодий, занятых овощными культурами, 50–200 мг/кг [7]. Рассчитанные значения ПДК_{Cu} также удовлетворительно соответствуют результатам, полученным для кормовых бобов в вегетационных опытах на дерново-подзолистой супесчаной почве и черноземе обыкновенном [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Всхожесть семян ячменя ярового и энергия их прорастания в значительной степени зависят от содержания песка в почвенно-песчаных субстратах или связанного с ним значения буферности по отношению к ТМ, оцененной по Ильюну, при одних и тех же концентрациях меди, но в еще большей степени от концентрации меди в субстратах.

При низком содержании песка (<25%) наблюдается эффект усиления роста корней и надземной части растений вследствие улучшения водно-воздушного режима почв при достаточном содержании питательных веществ.

Величины морфометрических показателей уменьшаются с увеличением дозы Cu в субстратах и уменьшением буферности почв к ТМ. При этом зависимости длины корней и сухой биомассы растений при дозах $Cu \geq 500$ мг/кг уменьшается. Длина надземной части изменяется более сложным образом. Наблюдаемые изменения объяснили сменой механизма действия меди на растения с метаболического на диффузионный.

Полученные уравнения множественной регрессии позволяют с высокой точностью описывать взаимосвязь между буферностью почв к ТМ, морфометрическими характеристиками растений и концентрацией меди в почвах. На их основе построена зависимость на плоскости в координатах буферность почв к ТМ—концентрация Cu, позволяющая отделить зону допустимого развития растений ячменя (ниже принятого ПДК Cu в исследуемых системах) от зоны превышения принятого значения ПДК Cu (уменьшение на 15% и более величин морфометрических показателей растений относительно контроля).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-29-05265-мк.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Башмаков Д.И., Лукаткин А.С. Эколого-физиологические аспекты аккумуляции и распределения тяжелых металлов у высших растений. Саранск: Мордовский гос. ун-т, 2009. 236 с.
2. Гончарова Л.И., Чиж Т.В., Мурыгин Ю.В., Губарева О.С. Влияние загрязнения почв медью на ростовые и биохимические показатели растений кормовых бобов // *Агрохимия*. 2010. № 12. С. 58–62.
3. Иванов В.Б., Быстрова Е.И., Серегин И.В. Сравнение влияния тяжелых металлов на рост корня в связи с проблемой специфичности и избирательности их действия // *Физиология растений*. 2003. Т. 50. № 3. С. 445–454.
4. Ильин В.Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 218 с.
5. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение // *Почвоведение*. 2007. № 9. С. 1112–1119.
6. Ильин В.Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // *Агрохимия*. 1995. № 10. С. 109–113.
7. Ильин В.Б., Сысо А.И. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.
8. Импактное загрязнение почв тяжелыми металлами и фторидами / Под ред. Н.Г. Зырина и др. М., 1986. 164 с.
9. Кайгородов Р.В. Устойчивость растений к химическому загрязнению. Пермь: Пермский гос. ун-т, 2010. 151 с.
10. Кожанова О.Н., Дмитриева А.Г. Физиологическая роль металлов в жизнедеятельности растительных организмов // *Физиология растительных организмов и роль металлов*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. С. 7–55.
11. Пампура Т.В., Мейли М., Холм К., Кандодап Ф., Пробст А. Погребенные палеопочвы как фоновые объекты для оценки уровня загрязнения свинцом современных почв нижнего Поволжья // *Почвоведение*. 2019. № 1. С. 43–60. <https://doi.org/10.1134/S0032180X19010118>
12. Пинский Д.Л. Современные представления о механизмах поглощения тяжелых металлов почвами. Эволюция, функционирование и экологическая роль почв как компонента биосферы. Пушкино, 2020. С. 55–64.
13. Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Невидомская Д.Г., Манджиева С.С., Бурачевская М.В. Сорбция меди черноземными почвами и почвообразующими породами юга России // *Геохимия*. 2018. № 3. С. 280–289. <https://doi.org/10.7868/S0016752518030081>
14. Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Невидомская Д.Г., Шуваева В.А., Манджиева С.С., Цицашвили В.С., Бурачевская М.В., Чаплыгин В.А., Барахов А.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д., Храмов Е.В., Иовчева А.Д. Идентификация соединений тяжелых металлов в техногенно-преобразованных почвах методами последовательного фракционирования, XAFS-спектроскопии и XRD порошковой дифракции // *Почвоведение*. 2022. № 5. С. 600–614. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22050070>
15. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.020-94 “Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах” (Дополнение №1 к перечню ПДК и ОДК № 6229-91) (утв. Госкомсанэпиднадзора РФ от 27 декабря 1994 г. № 13).
16. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия параметры и механизмы адсорбции. Аналитический обзор. Новосибирск, 2009. 156 с.
17. Титов А.Ф., Казнина Н.М., Таланова В.В. Тяжелые металлы и растения. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2014. 194 с.
18. Чернова Р.К., Погорелова Е.С., Паращенко И.И., Агеева Н.В. Определение содержания свинца в почвах г. Саратова методом флуоресцентного анализа // *Известия Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2013. Т. 13. Вып. 3. С. 109–113.
19. Шарый П.А., Пинский Д.Л. Статистическая оценка связи пространственной изменчивости содержания органического углерода в серой лесной почве с плотностью концентрациями металлов и рельефом // *Почвоведение*. 2013. № 11. С. 1344–1356. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13090104>
20. Bauer T., Pinski D., Minkina T., Nevidomskaya D., Mandzhieva S., Burachevskaya M., Chaplygin V., Popileshko Y. Time effect on the stabilization of technogenic copper compounds in solid phases of Haplic Chernozem // *Sci. Total Environ*. 2018. V. 626. P. 1100–1107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.134>
21. Filipiak-Szok A., Kurzawa M., Sztyk E. Determination of toxic metals by ICP-MS in Asiatic and European medicinal plants and dietary supplements // *J. Trace Elements Medicine Biology*. 2015. V. 30. P. 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.10.008>
22. Gu Y.-G., Lin Q., Gao Y.-P. Metals in exposed-lawn soils from 18 urban parks and its human health implications in southern China's largest city, Guangzhou // *J. Cleaner Production*. 2016. V. 115. P. 122–129. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.12.031>
23. Hu B., Jia X., Hu J., Xu D., Xia F., Li Y. Assessment of heavy metal pollution and health risks in the soil-plant-human system in the Yangtze River Delta, China // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2017. V. 14. P. 1042. <https://doi.org/10.3390/ijerph14091042>
24. Intawongse M., Dean J.R. Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract // *Food Additives and Contaminants*. 2006. V. 23. P. 36–48. <https://doi.org/10.1080/02652030500387554>
25. Järup L. Hazards of heavy metal contamination // *British Medical Bull.* 2003. V. 68. P. 167–182. <https://doi.org/10.1093/bmb/1dg032>
26. Kabata-Pendias A., Makherjee A.B. Trace Element from Soil to Human. Springer, 2007. 550 p.
27. Kolesnikov S.I., Zubkov D.A., Zharkova M.G., Kazeev K.S., Akimenko Y.V. Influence of oil and lead contamination

- of ordinary chernozem on growth and development of spring barley // *Russ. Agricultural Sci.* 2019. V. 45. P. 57–60.
28. Leitzmann C. Nutrition ecology: the contribution of vegetarian diets // *Am. J. Clinical Nutrition.* 2003. V. 78. P. 657–659.
<https://doi.org/10.1093/ajcn/78.3.657S>
 29. Mandzhieva S., Chernikova N., Dudnikova T., Pinskii D., Bauer T., Zamulina I., Barahov A., Burachevskaya M., Minkina T. Influence of copper pollution of Haplic Calcic Chernozem with various contents of sand Fractions on morphobiometric Indicators of spring barley // *KnE Life Sciences. 8th Scientific and Practical Conference "Biotechnology: Science and Practice".* 2022. V. 2022. P. 84–90.
<https://doi.org/10.18502/cls.v7i1.10110>
 30. McBride M.B., Shayler H.A., Spliethoff H.M., Mitchell R.G., Marquez-Bravo L.G., Ferenz G.S., Russell-Anelli J.M., Casey L., Bachman S. Concentrations of lead, cadmium and barium in urban garden-grown vegetables: the impact of soil variables // *Environ. Poll.* 2014. V. 194. P. 254–261.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.07.036>
 31. Nazar R., Iqbal N., Masood A., Iqbal M., Khan R., Khan N. Cadmium toxicity in plants and role of mineral nutrients in its alleviation // *Am. J. Plant Sci.* 2012. V. 3. P. 1476–1489.
 32. Sarwar N.S., Malhi S.S., Zia M.H., Naeem A., Bibia S., Farida Gh. Role of mineral nutrition in minimizing cadmium accumulation by plants // *J. Sci. Food Agric.* 2010. V. 90. P. 925–937.
 33. Semenova I.N., Sinigizova G.S., Zulkaranaev A.B., Il'bulova G.S. Effect of copper and lead on the growth and development of plant by example of *Anethum graveolens* L. // *Modern Problems of Science and Education.* 2015. № 3. P. 588–594.
 34. Sharma R.K., Agrawal M. Biological effects of heavy metals: An overview // *J. Environ. Biol.* 2005. V. 26. P. 301–313.
 35. Verbruggen N., Hermans C., Schat H. Mechanisms to cope with arsenic or cadmium excess in plants // *Curr. Opin. Plant Biol.* 2009. V. 12. P. 364–372.
 36. Villiers F., Ducruix C., Hugouvieux V., Jarno N., Ezan E., Garin J., Junot Ch., Bourguignon J. Investigating the plant response to cadmium exposure by proteomic and metabolomic approaches // *Proteomics.* 2011. V. 11. P. 1650–1663.
 37. Wegelin Th. PAK und Schwermetalle in Böden entlang stark befahrener Strassen. Amt für Gewässerschutz und Wasserbau. AGW Fachstelle Bodenschutz – FaBo. Zürich. Umwelt Praxis. 1997. № 11. S. 27–29.
 38. Zwolak A., Sarzyńska M., Szyrka E., Stawarczyk K. Sources of soil pollution by heavy metals and their accumulation in vegetables: a review // *Water, Air Soil Poll.* 2019. V. 230. P. 164.
<https://doi.org/10.1007/s11270-019-4221-y>

Effects of the Composition and Properties of Soils and Soil-Sand Substrates Contaminated with Copper on Morphometric Parameters of Barley Plants

D. L. Pinsky^{1, *}, P. A. Shary¹, S. S. Mandzhieva², T. M. Minkina², L. V. Perelomov³,
A. N. Maltseva¹, and T. S. Dudnikova²

¹*Institute of Physicochemical and Biological Problems in Soil Science, Russian Academy of Sciences, Pushchino, 142290 Russia*

²*Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344006 Russia*

³*Tula State Pedagogical University L.N. Tolstoy, Tula, 300026 Russia*

*e-mail: pinsky43@mail.ru

In a multifactorial vegetation experiment, the effect of the composition and properties of soils and soil-sandy substrates contaminated with various doses of copper acetate on the morphometric parameters of spring barley seedlings was studied. It has been shown that the germination and vigor of seed germination, as well as the length of roots, aboveground parts, and dry biomass of plants depend in a complex way on the concentration of Cu in soils and substrates, as well as their buffering capacity to heavy metals. The presence of two mechanisms of Cu influence on plant development was established: metabolic at $C_{Cu} < 500$ mg/kg of soil and diffusion at $C_{Cu} > 500$ mg/kg. Using methods of regression analysis on experimental data, a multiple regression equation was obtained that combines morphometric parameters of plants, concentration of Cu in the substrates, and the buffering capacity of soils to heavy metals. On its basis, in the coordinates of soil buffering capacity – Cu concentration, a curve of values of the maximum permissible concentration of Cu in soils in the concentration range from 17 to 2047 mg/kg. It makes the possibility to separate the zone of permissible development of barley plants (reduction of morphometric parameters by no more than 15%) from the zone of exceeding the accepted value of maximum permissible concentration of Cu. Thus, maximum permissible concentration of Cu is considered not as a fixed value, but as a function of Cu concentration, soil buffering capacity, and plant species.

Keywords: buffering capacity of soils to heavy metals, multifactorial experiment, morphometric parameters, maximum permissible concentration