УДК 632.931.1:631.67

ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЁЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ТЫКВЫ В УСЛОВИЯХ ФОНОВОЙ СРЕДЫ (ПРИАЗОВЬЕ)

Шумакова Г.Е.

Новочеркасский инженерно-мелиоративный институт имени А.К. Кортунова ФГБОУ ВО Донской ГАУ», Новочеркасск, e-mail: mr.chister2@mail.ru

В условиях возрастающих антропогенных нагрузок на агроландшафты большое значение приобретает анализ источников загрязнения агрокультур микроэлементами и в том числе тяжёлыми металлами (ТМ). В качестве источников загрязнения рассматриваются подвижные формы водорастворимых соединений почвы поливная вода и аэрозоли воздуха [2]. Предыдущими экспериментами установлено, что уровень накопления ТМ в вегетативных органах агрокультур выше, чем в репродуктивных, и зависит от биологических особенностей, физиологической роли элемента, доступности его для растений, содержания в почве. Настоящие исследования посвящены изучению содержания тяжёлых металлов Pb, Cd, Zn, Cu, Zn, Ni, Co, Fe в тыкве «Перехватка 69», вида C. moschata. Ряды подвижности тяжёлых металлов при переходе их от водорастворимых соединений почвы в плоды тыквы испытывают инверсию, что и определяет минимальное поступление ТМ в тыкву. Поэтому плоды тыквы, выращенные в условиях фоновой среды (вдали от автодороги и промышленных предприятий), имеют содержание тяжёлых металлов ниже кларка растений, то есть экологически чистые.

Ключевые слова: тыква, тяжёлые металлы, источники загрязнения, инверсия подвижности металлов, экспериментальная площадка, кларк

SOURCES OF HEAVY METALS' POLLUTION OF PUMPKIN IN CONDITION OF PRIAZOVIA

Shumakova G.E.

Novocherkassk Engineering and Land Reclamation Institute of Don State Agrarian University, Novocherkassk Agrarian University, Novocherkassk, e-mail: mr.chister2@mail.ru

Under conditions of increasing anthropogenic pressure on agricultural landscapes, great importance is the analysis of the sources of pollution agricultures microelements, including heavy metals (TM). The mobile forms of water-soluble compounds in the soil, irrigation water and air sprays are considered as sources of pollution [2]. Previous experiments have established that the level of TM in vegetative storage organs agricultures higher than in reproduction and depends on the biological characteristics, the physiological role of the element of its availability for the plants in the soil. The present research focuses on the study of the content of heavy metals Pb, Cd, Zn, Cu, Zn, Ni, Co, Fe in a pumpkin «Perehvatka 69» type of C. moschata. The ranks of the mobility of heavy metals in the transition from their water-soluble compounds in soil pumpkin fruits inversion test, which determines the minimum TM flow into a pumpkin. Therefore, the fruits of pumpkin grown in a background environment (away from the highway and industrial enterprises) have a content of heavy metals below the clarke plants, that is environmentally friendly.

Keywords: calabascha, hevy metal, pollution sources, inversion of hevy metal mobility, experimental platform, clarke

Для проверки гипотезы о возможности прямого расчёта концентраций ТМ в составе ядер семян (не подвергая их анализу) на экспериментальной площадке Дача 1 в 2015 году выращена тыква Перехватка 69, вида *C. moschata*. Полив осуществлялся водой из артезианской скважины глубиной 15 м, количество поливов не учитывалось, удобрения, мелиоранты и пестициды не применялись. Отбор плодов тыквы осуществлялся согласно методике [5] в конце вегетационного периода. Плод тыквы разделили на составные части: кожура, мякоть, оболочка семян, ядра семян. Испытания образцов проводили в лаборатории ФГБУ ГЦАС «Ростовский», атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Спектр-5.

Актуальность проблемы состоит в получении экологически чистой продукции [4].

Научная новизна заключается в том, что в процессе поглощения растениями тяжёлых металлов из водорастворимых соединений почвы в вышеперечисленных частях плода тыквы составлены ряды подвижности элементов, которые в структуре ряда приобретают различные свойства подвижности [6].

Несмотря на то, что в составе разных культур уровень накопления элементов отличается, из аналитических данных следует, что методика расчёта концентраций в ядрах семян на основе вычета концентраций в валовом составе семян минус мякоть плода подтверждается близостью содержаний элементов в ядрах семян и мякоти плода в рамках чувствительности метода анализа. Это означает, во-первых, что концентрации элементов (в условиях отсутствия внешнего

источника загрязнения) в плодах и ядрах семян должны быть близки вне зависимости от вида выращиваемой культуры (табл. 1). Во-вторых, это также может означать, что в процессе вегетации растений в каждом последующем поколении зависимость концентраций в ядрах семян (именно там заложена генетическая информация) относится только к способности биологического накопления или поглощения элементов, участвующих во всём биологическом цикле (табл. 2) [3].

Ряды миграции тяжёлых металлов по принципу расчёта рядов миграции при выращивании томатов [8] выглядят следующим образом:

1. Кожура тыквы: мякоть тыквы:

Mn (0,02) – Fe(0,36) – Cu(0,65) – Ni(0,95) – Zn(1,08) – **Co(1,10) – Pb(1,19) – Cd(1,78)**

2. Кожура тыквы: семена тыквы:

Fe – Cu – Ni – Zn – Mn – **Co – Pb – Cd**

3. Кожура тыквы: оболочка семян:

Fe – Cu – Zn – Ni – Mn – **Co – Pb – Cd**

4. Кожура тыквы: ядро семян:

Fe – Cu – Ni – Zn – Mn – **Co – Pb – Cd**

То есть самые токсичные металлы Co, Pb, Cd сбрасываются в состав кожуры, а в составе семян остаются преимущественно биофильные элементы накопления и захвата. При этом полностью сохраняется структура рядов подвижности элементов в семенах, кожуре семян, ядрах семян. Как бы мы не срезали кожуру тыквы, в ней всегда содержится часть мякоти тыквы. Поэтому разница между составом мякоти и кожуры тыквы невелика. Тем не менее в составе кожуры тыквы концентрации Cd, Pb, Zn, Co выше при почти нулевых отличиях концентраций железа, меди, кобальта. Повышенные концентрации в мякоти меди и марганца относятся к группе элементов среднего биологического захвата в процессе вегетационного цикла тыквы. Так как по А.И. Перельману [9] степень биологического поглощения элементов оценивается на уровне от 10 до *n* единиц для Zn (элемент сильного биологического накопления), ассоциации элементов Mn, Fe, Ni, Cu, Co, Pb от *n* до 0,1*n* единиц (элементы среднего биологического захвата), а Cd – от 0,01 до 0,001 единиц (элемент слабого и очень слабого биологического захвата) (табл. 4).

В ядрах семян накапливается **кадмий и свинец. То есть эти элементы хоть в малых количествах, но участвуют в биохимическом процессе обмена веществ на клеточном уровне**. Но доля их в ядрах семян в 2–2,5 раза меньше, чем в мякоти тыквы.

Превышение концентраций в ядрах семян характерно для биофильных элементов цинка и меди. Никель – является элементом захвата и также участвует в обменных процессах на клеточном уровне (табл. 3).

При этом более инертными оказались в ряду подвижности элементы, которые тяготеют к Fe. Ряды подвижности элементов в составных частях тыквы Перехватка 69 почти полностью совпадают с распределением элементов в плодах томатов, выращенных в 2014 г. на экспериментальном участке Дача 1 при тех же почвенных условиях, при поливе водой из артезианской скважины [9].

Ряды подвижности составлены в рамках отношения: подвижные водорастворимые соединения почвы: ядра семян; подвижные водорастворимые соединения почвы: оболочка семян; подвижные водорастворимые соединения почвы: мякоть тыквы; подвижные водорастворимые соединения почвы: кожура тыквы; подвижные водорастворимые соединения почвы: семена тыквы.

Ранжированные ряды от подвижных водорастворимых соединений почвы к инертным элементам в тыкве:

1. Подвижные: ядра семян: **Mn –** Co – Pb – Zn – Cd – Ni – Cu **– Fe**

2. Подвижные: оболочка семян: **Mn** – *Co – Pb – Zn – Ni – Cd – Cu –* **Fe**

3. Подвижные: мякоть тыквы: **Mn –** Pb – Co – Zn – Ni – Cd – Cu – **Fe**

4. Подвижные: кожура тыквы **Mn** – *Co – Pb – Zn— Ni – Cd – Cu –* **Fe**

5. Подвижные: семена **Mn –** Pb – Co – Zn – Ni – Cd – Cu – **Fe**

Предыдущими исследованиями был установлен миграционный ряд подвижности тяжелых металлов на этой же площадке в одинаковых условиях мелиорирования. Ряд оказался аналогичным выше приведённым.

6. Подвижные: к плодам томатов:

Mn – *Co – Pb – Zn – Ni – Cd – Cu –* ***Fe***

Таким образом, ряды миграции тяжёлых металлов в тыкве и томатах соответствуют одному и тому же закону миграции элементов на площадке Дача 1 [7]. Подвижность тяжёлых металлов **Co – Pb – Zn – Cd – Ni – Cu** определяется промежуточным их положением между наиболее подвижным **Mn** и инертным **Fe** [1].

Ни в одном из рядов подвижности *Zn не меняет своего положения, являясь элементом сильного биологического накопления* (см. табл. 4) во всех частях тыквы и томатов.

Pb и Co, относящиеся к элементам среднего биологического поглощения и элементам биологического захвата, являются наиболее подвижными из всех тяжёлых металлов, что явно указывает на то, что их источниками, как и Mn, являются водорастворимые соединения почвы. К тому же площадка Дача 1 расположена вне влияния автодорог и техногенного загрязнения.

Весьма показательно, что в ядрах семян наиболее токсичный Cd смещается в область Zn с сильным биологическим поглощением. А наличие незначительных концентраций Cd в ядрах семян указывает на то, что он участвует в биохимических процессах формирования семян плода и не может относиться к «запрещённым» элементам биологического обмена.

Таблица 1

Образцы тыквы Дача 1 для сравнительного анализа миграционных рядов, установленных в томатах [8]

Образцы	Элементы							
	Pb	Cd	Zn	Cu	Mn	Ni	Co	Fe
Кожура тыквы (предельные уровни накопления биофильных элементов и элементов захвата)								
	0,49	0,11	9,2	3,6	17	0,59	0,084	26,0
Мякоть тыквы (предельные уровни накопления биофильных элементов и элементов захвата)								
	0,41	0,062	8,5	5,5	26	0,62	0,076	72
Ядра семян (предельные уровни накопления биофильных элементов и элементов захвата):								
	0,23	0,024	9,4	8,1	15,5	1,1	0,041	67,6
Оболочка семян (предельные уровни накопления биофильных элементов и элементов захвата)								
	0,20	0,037	9,6	9	15,1	0,54	0,046	72,3
Семена	0,43	0,061	19	17,1	30,6	1,64	0,087	139,9
Кожура тыквы – мякоть	0,08	0,048	0,7	– 1,9	– 9	– 0,03	0,008	– 0,46
Превышение, раз	1,19	1,77	1,08	1,53	1,53	1,05	1,1	2,77
Среднее превышение кожура, раз: 1,28 Среднее превышение мякоть, раз: 1,72 Всего среднее превышение, раз: 1,5								
Семена – мякоть тыквы	0,02	0	10,5	11,6	4,6	1,02	0,045	67,9
Превышение, раз	1,05	1,0	2,23	3,11	1,18	2,64	1,14	1,90
Среднее превышение семена: мякоть тыквы:1,78								
Мякоть – ядра семян	0,18	0,038	– 0,9	– 2,6	1,05	– 0,48	0,035	4,4
Превышение, раз	1,78	2,58	1,11	1,47	1,68	1,77	1,85	1,06
Среднее превышение мякоть, раз: 1,79 Среднее превышение ядра, раз: 1,45 Всего среднее превышение, раз: 1,62								
Оболочка семян: ядра семян	*1,15*	1,54	1,02	1,11	1,03	*2,04*	*1,12*	*1,07*
Среднее превышение оболочка семян, раз:1,17 Среднее превышение ядра семян, раз:1,4 Всего среднее превышение, раз:1,28								
Общее среднее для всех превышений, раз: 1,55 = √2,4 Формула перехода от одного уровня накопления к другому с накоплением биофильных или захватом тяжёлых металлов в процессе загрязнения в основном за счёт подвижных водорастворимых соединений: $x = \sqrt{2,4} \cdot т$ Ошибка: 0,1 = 6,5%. Находится в пределах ошибки (чувствительности) анализа								

Таблица 2

Относительные значения величин подвижности элементов в образцах тыквы

№ п/п	Pb	Cd	Zn	Cu	Mn	Ni	Co	Fe
1	1,19	1,78	1,08	0,65	0,02	0,95	1,10	0,36
2	1,14	1,64	0,48	0,21	0,55	0,36	0,96	0,18
3	2,45	2,97	0,96	0,40	1,13	1,09	1,83	0,36
4	2,13	4,58	0,98	0,44	1,13	0,54	2,05	0,38

Таблица 3

Концентрации тяжёлых металлов в плодах тыквы относительно их подвижных водорастворимых соединений в почве (мг/кг)

Образцы	Элементы							
	Pb	Cd	Zn	Cu	Mn	Ni	Co	Fe
Подвижные элементы в почве	1,255	0,0165	17,33	0,412	178,76	0,58	0,228	1,087
Ядра семян тыквы	0,23	0,024	9,4	8,1	15,5	1,1	0,041	67,6
Оболочка семян тыквы	0,20	0,037	9,6	9	15,1	0,54	0,046	72,3
Семена тыквы	0,43	0,061	19	17,1	30,6	1,64	0,087	139,9
Мякоть тыквы	0,41	0,062	8,5	5,5	26	0,62	0,076	72
Кожура тыквы	0,49	0,11	9,2	3,6	17	0,59	0,084	26,0
Подвижные ядра семян тыквы	**5,45**	**0,69**	**1,84**	**0,051**	**11,53**	**0,53**	**5,5**	**0,016**
Подвижные: оболочка семян тыквы	6,275	0,44	1,80	0,04	11,84	1,07	4,95	0,015
Подвижные: семена тыквы	2,92	0,27	0,91	0,024	5,84	0,35	2,62	0,007
Подвижные: мякоть тыквы	3,06	0,27	2,04	0,075	6,87	0,93	3,0	0,015
Подвижные: кожура тыквы	2,56	0,15	1,88	0,11	10,51	0,98	2,71	0,042

Таблица 4

Ряды биологического поглощения элементов по А.И. Перельману [6]

Характер поглощения	Степень поглощения	Коэффициент биологического поглощения				
		100n	10n	n	0,1n	0,0n–0,00n
Элементы биологического накопления	энергичного	P, S, Cl, Br, I				
	сильного		Ca, Na, K, Mg, Sr, Zn, B, Se			
Элементы биологического захвата	среднего			Mn, F, Ba, Ni, Cu, Ga, Co, Pb, Sn, As, Mo, Hg, Ag, Ra		
	слабого и очень слабого				Si,Al, Fe, Ti, Zr, Rb, V, Cr, Li, Y, Nb, Th, Sc, Be, Cs,Ta, U, W, Sb, Cd	

Ряды подвижности 2 и 4, 3 и 5 идентичны. В обоих случаях ряды миграции очень чувствительны к тому, в какой части культуры тыквы происходит избирательное накопление тяжёлых металлов относительно Mn и Fe.

Таким образом, в рамках полученного исследования основным источником таких тяжёлых металлов является почвенная влага, экстрагирующая под влиянием органических кислот металлы из почвы. Источником Cd и Fe может являться и поливная вода наряду с экстракцией их из почвы органическими кислотами. При этом самыми подвижными являются тяжёлые металлы Pb – Co – Zn, которые вместе с почвенной влагой мигрируют в состав плодов, семян, оболочку семян. Но большая их часть сбрасывается в состав кожуры тыквы и оболочку семян (ряд 2, 3).

В целом наличие тяжёлых металлов в составе плодов, семян тыквы и томатов ещё не означает, что тяжёлые металлы являются источником антропогенного загрязнения. Pb – Co – Zn – Ni могут экстрагироваться из минеральной составляющей почвы (см. табл. 3) под влиянием органических кислот.

Выводы

1. В составе ядрышек семян овощных культур могут накапливаться как элементы биологического поглощения, так и элементы захвата.

2. Биологическое поглощение и захват элементов в основном связан с составом поливной воды и водорастворимыми соединениями почвы.

3. Овощные культуры в процессе вегетации могут накапливать тяжёлые металлы

и сбрасывать их различные составные части растений в направлении от ядрышек к оболочке семян, от мякоти плодов к их кожуре по правилу $x = \sqrt{2,4 \cdot т}$, г/т.

Список литературы

1. Войткевич Г.В. Справочник по геохимии. – М.: Недра, 1990. – 480 с.

2. Ивонин В.М. Защита агроландшафтов от загрязнения тяжёлыми металлами // Докл. ВАСХНИЛ. – 1990. – № 5. – С. 42–45.

3. Кокин А.В. Региональная геохимия. – М.: Наука, 1999. – 432 с.

4. Кокин А.В. Агроэкобезопасность лесомелиорированных и открытых агроэкосистем Юга России // Вестник МАНЭБ. – СПб., 2015. – Т. 20, № 1. – С. 116–118.

5. Минеев В.Г. Практикум по агрохимии. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 304 с.

6. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1979. – 430 с.

7. Шумакова Г.Е. Влияние запаса почвенной влаги на миграционные способности водно- растворимых соединений металлов в почве и агропродукции под влиянием загрязнения автотранспортной магистрали // Известия нижневолжского агроуниверситетского комплекса: наука и высшее профессиональное образование. – Волгоград: Волгоград ГАУ. – 2014. – № 4(36). – С. 84–94.

8. Шумакова Г.Е. Инверсия рядов подвижности микроэлементов водорастворимых соединений в почве при орошении томатов // Вестник АПК Ставрополья. – 2015. – № 2. – С. 166–170.

9. Шумакова Г.Е. Оценка источников загрязнения тяжёлыми металлами томатов в условиях фоновой среды и придорожного ландшафта Приазовья // Научный журнал РосНИИПМ. – 2015 – № 3(19). – С. 94–112.