

УДК 550.47 : 631.416.9

Проблемы современной биогеохимии микроэлементов*

А. Кабата-Пендиас

АЛИНА КАБАТА-ПЕНДИАС — профессор, заведующая лабораторией Института почвоведения и растениеводства (Польша). Область научных интересов: биогеохимия микроэлементов.

Institute of Soil Science and Plant Cultivation, 24-100 Pulawy, Poland. Phone: +(4881)886-34-21, Fax: +(4881)886-45-47, E-mail akp@iung.pulawy.pl

Биодоступность микроэлементов почвы является ключевым фактором, определяющим качество растительных пищевых продуктов. Переход элементов из почвы в растения определяется действием нескольких почвенных характеристик, а также системой земледелия. В некоторых странах экологические программы контроля загрязнения почв микроэлементами и особенно тяжелыми металлами сейчас являются «горячей» темой для дискуссий.

Введение

Биогеохимия микроэлементов эволюционировала после образования геохимических школ, основанных Ф. У. Кларком, В. И. Вернадским, А. Е. Ферсманом, В. М. Гольдшмидтом и Г. С. Вашингтоном. В настоящее время биогеохимия тесно связана с экологией, потому что химические процессы определяют химическое загрязнение Земли. Таким образом, новое направление — биогеохимическая экология — стало центральной темой многих других дисциплин. Несмотря на огромный вклад биогеохимиков в понимание законов, которые контролируют основные процессы в окружающей среде, некоторые области все еще открыты для дальнейшего изучения:

- а) баланс и циклы микроэлементов и радионуклидов в специфических биогеохимических условиях;
- б) распределение (формы нахождения) элементов в почвах, почвенном растворе и других средах;
- в) переход микроэлементов из почвы в растения;
- г) риск для здоровья людей, вызванный микроэлементным дисбалансом в окружающей среде;
- д) изучение генов гипераккумуляции и транспорта микроэлементов в растениях;
- е) оценка состояния и ремедиация загрязненных земель, предотвращение загрязнения;
- ж) естественные процессы, приводящие к самоочистке экосистемы.

Риски, состояние окружающей среды и здоровье населения зависят от подвижности и биодоступности некоторых микроэлементов. Поэтому поведение микроэлементов в экосистемах является приоритетной проблемой современных биогеохимических исследований.

Микроэлементы в почвах

Почвы играют критическую роль в циклах микроэлементов. Поведение этих элементов тесно связано с основными свойствами почвенных биогосистем, которые характеризуются:

- сезонными и пространственными колебаниями основных почвенных характеристик,
- распределением элементов в компонентах почвы,
- фазовыми переходами,
- биодоступностью и бионакоплением микроэлементов.

Микроэлементы в почвах имеют различную природу: литогенную, антропогенную и педогенную, в почвообразовательном процессе происходит изменение формы их нахождения и распределения.

Ряд факторов при этом контролируют подвижность и доступность элементов, это: почвенные характеристики, климатические факторы и биологические процессы.

Кинетика и механизмы химических реакций микроэлементов в почвах широко исследовались, многими авторами представлены всесторонние математические модели для соответствующих почвенных условий [1–3]. Разнообразие ионного состояния микроэлементов и их различное сродство к комплексообразованию с неорганическими и органическими лигандами делает возможным растворение каждого элемента в относительно широком диапазоне рН и Eh (окислительно-восстановительный потенциал). Практическое применение математических моделей ограничено.

Smith и Nuusk описали подвижность металлов в разных условиях [4]. Хотя достаточно трудно предсказать подвижность микроэлементов в почвах и элементах ландшафта, авторы использовали способность элементов перемещаться с водными потоками после растворения. В зависимости от условий изменяется степень подвижности микроэлементов (табл. 1).

Очевидно, что наличие частиц, богатых Fe/Mn (что характерно для ила. — *Примеч. пер.*), и сероводорода являются наиболее существенными абиотическими факторами, контролирующими поведение микроэлементов в наземных экосистемах. То есть те металлы,

* Перевод доктора сельскохозяйственных наук А. В. Пуховского

Подвижность микроэлементов в почвах

| Условия, pH | Микроэлементы* | |
|---|--------------------|----------------------------|
| | Очень подвижные | Подвижные |
| Окислительные, pH < 3 | Cd, Co, Cu, Ni, Zn | Hg, Mn, Re, V |
| Окислительные при отсутствии богатых железом частиц, pH > 5 | Cd, Zn | Mo, Re, Se, Sr, Te, V |
| Окислительные в присутствии богатых железом частиц, pH > 5 | нет | Cd, Zn |
| Восстановительные в отсутствие сероводорода, pH > 5 | нет | Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Sr, Zn |
| Восстановительные в присутствии сероводорода, pH > 5 | нет | Mn, Sr |

* Все остальные микроэлементы средне и слабо подвижны

которые чувствительны к окислительно-восстановительным реакциям, например Co, Cr, Fe, Mn, играют существенную роль в процессах осаждения и растворения в почве.

Воздействие почвенных микроорганизмов и ферментов на все реакции окисления-восстановления и осаждения-растворения очень существенно и может управлять поведением микроэлементов [5]. Биологическое метилирование некоторых элементов, таких как As, Hg, Se, Te, Tl, Pb, In, может особенно сильно влиять на их поведение в почвах.

Микроэлементы в почвенном растворе

Переход микроэлементов между почвенными фазами может быть рассмотрен как главный процесс, контролирующий их поведение и биодоступность. Однако, жидкая фаза почвы (почвенный раствор) непрерывно и быстро изменяется в количестве и в химическом составе в результате контакта с почвенной фазой, обладающей большой обменной способностью, и под воздействием поглощения ионов и воды растениями.

Химический анализ почвенного раствора дает полезную информацию о почвенных процессах, что важно для сельскохозяйственной науки и экологии. Данные о содержании микроэлементов в реальном почвенном растворе могут быть полезными для предсказания их биодоступности, токсического воздействия на культуру и биологическую активность почвы.

Распределение микроэлементов между почвой и почвенным раствором определяет их мобильность и биодоступность. Однако предсказание свойств почвенного раствора является трудной задачей, сложная техника должна быть использована для получения неразбавленного почвенного раствора. Влияние вариаций окислительно-восстановительного потенциала почвенных проб также должно быть рассмотрено. Концентрация металлов в почве контролируется несколькими факторами, из которых наиболее важными являются термодинамические и кинетические.

Достижения в математическом моделировании равновесия почва—почвенный раствор широко обсуждались в ряде публикаций [3, 6, 7]. Однако математическое моделирование может дать только некоторые граничные условия. В распределении микроэлементов могут наблюдаться некоторые тренды, особенно в системах, для которых определение концентраций всех представляющих интерес компонентов невозможно из-за недостаточной чувствительности или других аналитических проблем. Методы, используемые для получения почвенного раствора, сильно различаются,

и поэтому трудно адекватно определить среднюю концентрацию микроэлементов. Ниже приведены диапазоны концентраций в мкг/л некоторых элементов, измеренных в почвенном растворе из незагрязненных почв с использованием различных методик [8]:

| | | | |
|----|---------|----|---------|
| B | 12—800 | Mn | 25—8000 |
| Cd | 0,01—5 | Mo | 2—30 |
| Co | 0,3—29 | Ni | 3—150 |
| Cr | 0,4—29 | Pb | 0,6—63 |
| Cu | 0,5—135 | Zn | 1—750 |

Wolt [6] представил следующие средние естественные содержания микроэлементов в почвенных растворах (мкг/л):

| | | | |
|----|------|----|------|
| As | 0,7 | I | 10 |
| B | 50 | Mo | 0,03 |
| Be | 1,0 | Ni | 10 |
| Cd | 4,0 | Pb | 1,0 |
| Co | 4,7 | Se | 4,7 |
| Cr | 0,5 | Sn | 24 |
| Cu | 64,0 | Zn | 5,2 |
| Hg | 0,1 | | |

В общем, содержание микроэлементов в растворе незагрязненных минеральных почв находится в диапазоне 1—100 мкг/л, хотя в загрязненных почвах эти значения могут быть существенно выше. Это незначительная часть от общего содержания металлов в почве. Трансферный фактор, рассчитанный как отношение концентрации металла в растворе в загрязненных почвах к их содержанию в незагрязненных почвах, обычно уменьшается в следующем порядке Cd > Ni > Zn > Cu > Pb > Cr [8].

Фракционный состав микроэлементов в почвах определяется их биогеохимической активностью и физико-химическими условиями в почве. Определенные фракции этих микроэлементов обычно используется для двух целей — связать их с потенциальной биодоступностью и предсказать их мобильность, влияющую на переход в грунтовые воды. Экстракционные процедуры сильно различаются по реагентам, используемым для выделения наиболее распространенных фракций металлов:

- ионообменных или водорастворимых;
- специфически сорбированных, например, карбонатами, фосфатами;
- связанных с органическим веществом;

— окклюдированных окислами и гидроксидами Fe/Mn;

— включенных в минералы (остаточные фракции).

Однако фракции металлов в почве нестабильны и довольно легко превращаются друг в друга.

Различия в физико-химических свойствах металлов, их сродство к почвенным компонентам управляет их распределением по фракциям. Rule, сделав обзор современной литературы по фракционному составу микроэлементов [9], заключил, что наибольшая доля микроэлементов находится либо в остаточных, либо в окклюдированных оксидами Fe и Mn фракциях, как для естественных, так и для загрязненных почв. Значительная часть ионообменной фракции найдена только для Cd в нескольких типах почв, в некоторых почвах обнаружено существенное присутствие Cd и Zn в карбонатной фракции. Взаимодействие металлов с органическим веществом существенно влияет на их поведение.

Поступление микроэлементов из почвы в растение

Биодоступность микроэлементов — наиболее важная проблема в сельскохозяйственных и экологических исследованиях. Постоянно увеличивается количество исследований, направленных как на понимание процессов, включающих поглощение растениями элементов, так и на поиск наиболее надежных методов для предсказания доступности элементов растениям, и в частности, сельскохозяйственным культурам.

В течение своей эволюции растения выработали несколько биохимических механизмов, которые способствуют адаптации и толерантности (устойчивости) к новым или химически несбалансированным условиям. Следовательно, отклик растений на влияние микроэлемента состава почвы и окружающего воздуха может меняться и всегда должен исследоваться применительно к соответствующей системе почва—растение.

Известно, что корни растения выделяют вещества, которые участвуют в механизмах поглощения. Корневые выделения различаются по составу и обычно состоят из низкомолекулярных компонентов. Например, компоненты, выделенные корнями дерева (разновидность сосны), — это главным образом уксусная кислота, щавелевая кислота и аминокислоты [10]. Состав корневых выделений может значительно изменяться под воздействием любого экологического стресса. При этом избыток микроэлементов в почвах — более сильный стресс для растений, чем их недостаток, но некоторые растения могут вырабатывать защитный механизм против избытка, в частности, металлов. Эти механизмы, однако, могут функционировать до тех пор, пока существует биохимическая резистентность клеток растения.

Несмотря на интенсивные исследования по предсказанию доступности микроэлементов с использованием последовательных экстракций и специфических экстрагентов, оказалось не просто получить достоверную оценку общей биодоступности любого микроэлемента. Однако, основываясь на результатах длительных экспериментов, можно отметить, что некоторые специфические экстрагенты, такие как слабые нейтральные растворы солей (например, 0,01 M CaCl₂), кажется, дают возможность адекватно оценить воздей-

ствие микроэлементов на растения и биологическую активность почвы.

Растения хорошо адаптируются к изменению условий выращивания; они выработали несколько механизмов поглощения любого питательного вещества в условиях недостатка в почвах и могут также ограничивать поглощение элемента при его высоких концентрациях. Однако механизмы, участвующие в процессах ограничения, намного слабее, чем те, что выработаны корнями для поглощения дефицитных микропитательных веществ.

Таким образом, избыток микроэлементов в почвах — более сильный стресс для растений, чем их недостаток. Вообще, растения легко поглощают микроэлементы, которые находятся в почвенном растворе в свободной ионной или в комплексной форме. Однако изменения pH в окружающем корень растворе и различные корневые выделения могут значительно увеличивать доступность некоторых элементов [11]. С другой стороны, выделение чрезмерного количества цинка (возможно также других микроэлементов) из корней вероятно является защитным механизмом в загрязненных металлами почвах [12]. Влияние корневых выделений на подвижность микроэлементов непостоянно, и по заключению Zhao и соавторов [13], корневые выделения растений, которые гипераккумулируют металлы (например, *Thlaspi caerulescens*), не влияют на накопление Zn и Cd.

Предсказание подвижности микроэлементов в почве и их биодоступности было «горячей темой» в течение многих лет в сельскохозяйственных и экологических исследованиях. Несмотря на значительное непостоянство и варьированность поглощения микроэлементов корнями растений, был предложен ряд методов извлечения для оценки содержания их доступных форм в почвах.

В общем, они могут быть классифицированы по группам как кислотные, хелатные, буферные и небуферные растворы солей. По результатам длительных экспериментов установлено, что экстрагенты на основе нейтральных солей в относительно низких концентрациях лучше всего подходят для моделирования концентраций микроэлементов в почвенном растворе и/или элементов, находящихся в обменной форме. Этими растворами извлекается небольшая часть (1—20%) от общего содержания элементов в почвах (табл. 2).

McLaughlin [14] сформулировал следующие основные аспекты экологического риска от поглощения металлов растениями:

- попадание металлов в продовольственную цепь;
- потеря растительного покрова как результат фитотоксичности;
- постоянное перемещение металлов к поверхностным горизонтам почвы устойчивыми растениями, оказывающее токсичное влияние на флору и фауну.

Опасность загрязнения окружающей среды микроэлементами зависит от геохимических и биохимических свойств данного элемента и связана с некоторыми процессами на клеточном уровне (табл. 3). Предсказание доступности растениям микроэлементов имеет определяющее значение для оценки их влияния на экологию. Параметры почвы и способность расте-

Таблица 2

Максимальные количества металлов (% от общего содержания), извлеченные из поверхностных горизонтов различных почв после встряхивания 24 ч с различными экстрагентами [15]

| Экстрагент | Cu | Zn | Pb | Mn | Fe |
|-------------------------------------|---------|--------|-------|---------|-------|
| 0,02 M EDTA—Na | 74—88 | 13—44 | 63—91 | 18—29 | 2—5 |
| 1 M HCl | 89—94 | 32—62 | 77—97 | 63—92 | 16—36 |
| 0,1 M HCl | 89—92 | 23—56 | 69—94 | 43—87 | 7—31 |
| 1 M NH ₄ NO ₃ | 2—16 | 1—25 | 1—2 | 1—16 | 0 |
| 0,01 M CaCl ₂ | 0,3—7,8 | 0,5—22 | 0,3—2 | 0,8—15 | 0 |
| 1 M KCl | 2—6 | 1—18 | 1—5 | 2—14 | 0 |
| H ₂ O | 0,8—3,5 | 0,2—1 | 0,7—3 | 0,1—0,4 | 0 |

Таблица 3

Биохимические свойства некоторых элементов [8]

| Биохимическое свойство | Элемент |
|--|---------------------------|
| Легкодоступность для биоаккумуляции: | |
| из водной среды | Hg, Cd, Pb, Cu, Zn, Sr |
| из почвы | Cd, Zn, B, Ni, Sn, Cs, Rb |
| Легкое поглощение из пищевой цепочки | Cd, Hg, Zn, I, B. |
| Легкое проникновения через плаценту | Cd, Hg, Pb, Zn, I |
| Легкое проникновение через барьер кровь/мозг | Hg, B, Al, Pb |
| Повреждение мембран, ферментов и различных компонентов белка | Hg, Pb, Cd, Zn, Ni, Se |
| Повреждение цепочки нуклеиновой кислоты | Cd, Cu, Zn, Hg, Ni |

ний к поглощению — основные факторы, которые управляют биодоступностью.

Наиболее важные характеристики почв, которые управляют доступностью элемента, могут быть обобщены следующим образом: pH и окислительно-восстановительный потенциал, гранулометрический состав, количественный и качественный состав органического вещества, минеральный состав, температура и водный режим. Взаимодействие между химическими элементами также, как известно, влияет на доступность растениям некоторых микроэлементов. Часто Ca, P и Mg являются основными антагонистическими элементами в поглощении катионов микроэлементов. Сельскохозяйственные методы рекультивации почвы основаны чаще всего на сохранении нейтрального pH почвы и улучшении материалами, имеющими большую емкость, чтобы перевести металлы в возможно менее подвижные фракции. Однако внесение извести и фосфатов (основные реагенты для рекультивации) не всегда дает ожидаемый результат, особенно в случае Cd [16, 17]. Также наблюдались некоторые эффекты синергизма для выбранных пар элементов, что может изменить подвижность металлов [8].

Существует значительный прогресс в понимании механизмов и внешних факторов, которые управляют поглощением микроэлементов растениями при различных условиях. Однако предсказать доступность растениям микроэлементов, и особенно в загрязненных средах, все еще очень трудно. Имеются несколько моделей для предсказания доступности растениям микроэлементов, в частности для Cd, Zn, Cu и Pb [11, 14], но они в некоторой степени ограничены данным растением и специфическими условиями роста.

Их применение к сельскохозяйственным культурам и полевым условиям, особенно в сельскохозяйственном ландшафте, пока еще вызывает сомнения.

Оценка фитодоступности металлов в почве

Методы, используемые для оценки пула растворимых (доступных) микроэлементов в почвах основаны главным образом на извлечении их различными растворителями: минеральными кислотами в различных концентрациях; хелатами — например, EDTA, — этилендиаминтетраацетатом натрия, DTPA[+TEA] (диэтиленetriаминпентаацетат натрия + триэтанолламин); буферными солями — например, ацетатом аммония; нейтральными солями CaCl₂, MgCl₂, Sr(NO₃)₂, NH₄NO₃ и другими экстрагентами, подобно кокаколе, предложенной для стандартного тестирования почвы. Также были предложены некоторые другие методы: электродиализ, диффузия через мембрану, диффундирующего градиента в тонкой пленке (DOT) и биоиндикатора. Однако, так как ряд параметров почвы и климатических факторов имеет значительное воздействие на поглощение микроэлементов корнями, любой используемый метод должен быть связан с данной почвой и условиями выращивания растения.

Желательные свойства экстрагентов — относительно слабое взаимодействие с компонентами почвы, растворение элементов в количествах, поглощаемых большинством сельскохозяйственных культур и по возможности независимость от свойств почвы. В результате анализа всех обсуждений и оценок последних результатов исследования, возобновлен интерес к более ранней концепции [18] по использованию экстрагентов, которые моделируют естественный почвенный

раствор. Это — растворы нейтральных солей, главным образом CaCl_2 в различных концентрациях (наиболее часто 0,01 М). Также Hani и Gupta [19] одни из первых предложили, используя нейтральный раствор соли, оценить фактическую биодоступность металлов. Недавно Houba и др. [20] подтвердили пригодность 0,01 М CaCl_2 для извлечения биодоступного пула металлов. Однако все еще существует потребность оценить аналитическую ошибку и ошибку отбора для широкого диапазона почв, особенно загрязненных металлами различного происхождения из различных источников, прежде чем эти методы будут окончательно рекомендованы в целях контроля.

Заключение

Благоприятная среда обитания человека тесно связана с химическими свойствами почв, и в частности, с адекватным и безопасным содержанием микроэлементов. Критерии оценки и ведущие принципы применения микроэлементов в почвах теперь устанавливаются законодательными актами в большинстве стран.

Пределы для доз поступления металлов в почву должны рассматриваться с точки зрения общей экотоксичности, фитотоксичности, риска потребления животными и риска для человеческой популяции, основанных на таких путях поступления, как прямое поступление (в организм) из почвы, загрязнение растительной пищи и воды. Эти ограничения должны учитывать долгосрочную доступность растениям металлов в почвах, удобренных с использованием различных отходов. Требования стандартов для хорошего (нормативного минимума) качества почвы должны зависеть от типа почвы и использования земли. Все главные переменные статуса микроэлементов в почвах, как биотические, так и абиотические, должны рассматриваться с точки зрения экологии и здравоохранения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Huang M.P.* In: Handbook of Soil Science. Ed. M.E. Sumner. CRC Press, Boca Raton, FL, 2000, p. B1—B350.
2. *Sauve S.* In: Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems. Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes and Plants. Ed. H.E. Alien. SETAC Press, Pensacola, FL, 2001, p. 7—38.
3. *Sparks, D.L.* In: Soil Physical Chemistry, 2-nd ed. Ed. D.L. Sparks. CRC Press, Boca Raton, FL, 1999, p. 135—191.
4. *Smith K.S., Huyck H.L.O.* In: The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Part A. Processes, Techniques, and Health Issues. Rev. Econ. Geol. Eds. G.S. Plumlee, J.J. Logsdon, 1999, 6A, p. 29—70.
5. *Enzymes in the Environment.* Eds. R.G. Bums, R.P. Dick. New York: Marcel Dekker, 2002.
6. *Wolt J.D.* Soil Solution Chemistry. Applications to Environmental Science and Agriculture. New York: Wiley, 1994.
7. *Suarez D.L.* In: Soil Physical Chemistry, 2-nd ed. Ed. D.L. Sparks. CRC Press, Boca Raton, FL, 1999, p. 97—134.
8. *Kabata-Pendias A., Pendias H.* Trace Elements in Soils and Plants, 3-rd ed. CRC Press, Boca Raton, FL, 2001.
9. *Rule J.H.* In: Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection. Ed. A. Dabrowski. Amsterdam: Elsevier, 1999, p. 319—349.
10. *Smith W.H.* Forest Sci., 1969, v. 15, p. 138—143.
11. *Mortvedt J.J., Cox F.R., Shuman L.M., Welch P.M.* Micronutrients in Agriculture, 2-nd ed. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI, 1991.
12. *Santa-Maria G.E., Cogliatti D.H.* Plant Sci., 1998, v. 137, p. 1—12.
13. *Zhao F.J., Hamon R.E., McLaughlin M.J.* New Phytol., 2001, p. 151.
14. *McLaughlin M.J.* In: Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems. Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes and Plants. Ed. H.E. Alien. SETAC Press, Pensacola, FL, 2001, p. 39—68.
15. *Karczewska A.* Z. Nauk. AR., Wroclaw 432, 2002, p. 1—159 (in Polish).
16. *Jansson G.* Cadmium in arable crops. PhD thesis, Acta Univ. Agric. Sueciae. Agraria 341, 2002, p. 7—41.
17. *Lee J.H., Doolittle J.J.* Soil Sci., 2002, v. 164, p. 390—400.
18. *Barber S.A.* Soil Nutrient Bioavailability. New York: Wiley, 1984.
19. *Hani H., Gupta S.* In: Chemical Method for Assessing Bioavailable Metals in Sludges and Soils. Eds. R. Leschber, R.D. Davis, R. l'Hermite. New York: Elsevier, 1985, p. 42—48.
20. *Houba V.J., Temminghof E.J.M., van Varrk W.* Soil Analysis Procedure Extraction with 0,01 M CaCl_2 . Univ. Wageningen, Wageningen, 1999.