

СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКА ЕКОЛОГІЯ.
АГРОНОМІЧНІ НАУКИ

УДК 631.416:631.9
© 2016

А.В. РЕВТЬЄ,
Є.Ю. ГЛАДКІХ,
кандидати сільськогосподарських наук

М.М. МІРОШНИЧЕНКО,
В.В. ШВАРТАУ,
доктори біологічних наук

Л.М. МИХАЛЬСЬКА,
кандидат біологічних наук

ННЦ “Інститут ґрунтознавства
та агрохімії імені О.Н. Соколовського” –
Інститут фізіології рослин і генетики
НАН України
E-mail: alina_rev@mail.ru

м. Харків, вул. Чайковська, 4
м. Київ, вул. Васильківська, 31/17

Досліджено ізотопний склад системи ґрунт–рослина за допомогою мас-спектрометрії з індуктивно зв’язаною плазмою. Порівняно вміст кислоторозчинних форм біогенних елементів та їх ізотопів у чорноземі опідзоленому з кларками для ґрунтів. Виявлено тенденції просторових змін елементного складу ґрунту під впливом безводного аміаку як найбільш сильної діючого агрогенного чинника. Встановлено вибірковість поглинання окремих ізотопів хімічних елементів із ґрунту рослинами, виявлено кореляційні залежності між їхнім вмістом у рослинах пшениці, соняшнику та ґрунті.

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантової підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень (конкурсний проект Ф64).

Аналітичні дослідження на ICP-MS виконувалися за підтримки проекту ЄС “Оздоровительные и экологические программы, связанные с Чернобыльской зоной отчуждения”.

Ключові слова: іонем, ізотопний склад, мас-спектрометрія, чорнозем опідзолений, безводний аміак, транслокація.

Постановка проблеми. Інформація щодо ізотопного складу ґрунтових різновидів у науковій літературі зустрічається досить рідко. Стабільні та радіоактивні ізотопи переважно застосовуються як індикатори різноманітних біогеохімічних, геохімічних та геологічних процесів, фотосинтезу, засвоєваності добрив тощо [1]. Того ж часу, ізотопний склад ґрунтів є генетично обумовленим показником [2], тому його зміна є ознакою антропогенного тиску, зокрема,

у ґрунтах, що використовуються у ріллі. До складових цього тиску належить і внесення мінеральних добрив, яке впливає на вміст та доступність хімічних елементів унаслідок зрушення рН [3–5]. За спостереженнями Нејсман et al. [6], довгострокове внесення добрив змінює доступність елементів у ґрунтах, але істотно не впливає на їхню концентрацію в зерні ячменю. На відміну від цього, У. Ріі зі співавторами вважають, що зміни елементного складу в прикореневому

шарі ґрунту (ризосфері) супроводжуються зміною хімічного складу рослин [7].

У зв'язку з розширенням аналітичних можливостей визначення ізотопного складу ґрунту за допомогою методу мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою, для опису кількісного співвідношення металів, металлоїдів і неметалів, присутніх в організмі незалежно від їхньої значимості, все більше використовують термін “іоном” (“ionome”) [8]. Перспективними напрямками дослідження іоному є вивчення взаємозв'язків між елементним складом та геномом рослин [9–11], аналіз генетичної або філогенетичної варіації сільськогосподарських культур і диких рослин [12, 13], діагностика фізіологічного і поживного стану рослин [7].

Наразі недостатня чисельність та суперечливість відомостей про ізотопний склад системи ґрунт–рослина зумовлює доцільність більш широких досліджень у цьому плані. Зокрема, **метою даної роботи** була оцінка особливостей ізотопного складу чорнозему опідзоленого, вирощеної на ньому рослинницької продукції та їхніх можливих змін за внесення мінеральних добрив.

Матеріали та методи досліджень. Об'єктом досліджень був чорнозем опідзолений середньосуглинковий слабогумусований на лесоподібному суглинку, на якому систематично застосовували найбільш агресивне мінеральне добриво – безводний аміак нормою 100 кг/га д.р., у ланці сівозміни кукурудза–пшениця озима–соняшник. На другий–третій рік внесення аміаку в пробах ґрунту та вирощуваних на ньому озимої пшениці і соняшнику визначали вміст 23 ізотопів 16 хімічних елементів, що відносяться до біогенних та необхідних для нормального росту й розвитку рослин [14]: сильно електропозитивні метали (Na, K, Mg, Ca), неметали (Cl, I, S, Se, P), перехідні метали (Cr, Mn, Fe, Co, Mo) та метали побічних груп (Cu, Zn).

Вміст елементів у зразках ґрунту визначали на мас-спектрометрі з індуктивно зв'язаною плазмою ICP-MS 7700× (Agilent Technologies, США) та ICP-MS Mass Hunter WorkStation після озолення зразків (0,400 г) в азотній кислоті кваліфікації ICP-grade у

мікрохвильовій системі прободготовки Milestone Start D.

Усі розчини готували на воді 1-го класу (18 МОм), яку отримували на системі очистки води Scholar-UV NexUp 1000 (Human Corporation, Корея). Для калібрування використовували розчини solution IV-ICPMS-71A фірми Inorganic Ventures, USA. Промивку здійснювали 2%-вим розчином ICP-grade азотної кислоти. Як внутрішній стандарт використовували 1 ppm розчин Sc фірми Inorganic Ventures, USA.

Елементи з молекулярними масами від 23 до 75 визначали в режимі з продувкою гелієм задля уникнення хибних вимірювань поліінтерференцій, наприклад ArC і ClOH, ClO, ArCl, CaCl тощо.

Результати обробляли за допомогою програмного забезпечення ICP-MS Mass Hunter Software (Agilent Technologies, США), Statistica 6 та MS Excel 2014.

Результати дослідження та їх обговорення. Ґрунт є одним з найбільш інформативних блоків ландшафтно-геохімічної системи, її центральним ядром, в якому зустрічаються та взаємодіють потоки речовин та енергії. Відомо, що для кожного типу ґрунту притаманний певний тип міграції хімічних елементів [2]. З іншого боку, зустріти в природі ґрунт, який повністю відповідає класичним моделям ґрунтоутворення, можна нечасто [15], адже розподіл хімічних елементів за профілем і в ландшафті значно варіює залежно від мінералогічного складу материнських порід (кількості акцесорних і глинистих мінералів), їхнього гранулометричного складу (насамперед, вмісту мулуватої і пилуватої фракцій), рельєфу, господарського використання тощо. За рахунок утворення та накопичення гумусу відбувається біогенна акумуляція Mn, Mo, I, P, S, що корегує елементний склад ґрунту [16]. У перерозподілі хімічних елементів беруть участь й інші природні процеси: ізотопний обмін, випаровування, конденсація, кристалізація, дифузія, дисоціація тощо [17]. У результаті елементний склад чорноземних ґрунтів у загальному вигляді є таким: Si>Al>>Fe>K>Ca>Mg>Na>S>P>Mn>Ba>Cr>Zn>B>>Ni>Cu>Co>Mo [18].

Проведені дослідження дозволяють конкретизувати цей ряд відповідно до специфічних особливостей чорнозему опідзоленого. За масовою часткою в ґрунті можна виділити три групи елементів. В інтервалі значень 10^3 – 10^5 ppm масова частка елементів зменшується в ряду: $^{56}\text{Fe} > ^{39}\text{K} > ^{43}\text{Ca} > ^{70}\text{Zn} > ^{55}\text{Mn}$. Максимальна кількість ізотопів заліза, калію та кальцію відповідає кларкам цих хімічних елементів у глинистих породах, що пояснюється їхньою активною участю в мінералотворенні [19]. Специфічним у досліджуваному чорноземі опідзоленому виявилось переважання цинку-70 та марганцю-55 над магнієм-24 та натрієм-23, які часто є типоморфними елементами в осолонцьованих чорноземах за переважання висхідних потоків вологи. У даному випадку, навпаки, накопичення Mn є типоморфною ознакою [10], що може бути пов'язано з фіксацією цього елемента у формі діоксиду після гуміфікації органічних залишків. Біологічним може бути й концентрування Zn – через вибіркоче поглинання ґрунтовими безхребетними [20].

Елементи з масовою часткою в інтервалі 10 – 10^3 ppm можуть бути як мінералогенними, так і розсіяними [8]. У досліджуваному чорноземі опідзоленому цю групу складають такі ізотопи: $^{50}\text{Cr} > ^{24}\text{Mg} > ^{23}\text{Na} > ^{34}\text{S} > ^{67}\text{Zn} > ^{68}\text{Zn} > ^{66}\text{Zn} > ^{52}\text{Cr} > ^{31}\text{P} > ^{99}\text{Mo} > ^{64}\text{Zn} > ^{35}\text{Cl} > ^{63}\text{Cu} > ^{59}\text{Co} > ^{78}\text{Se}$. Порівняно з кларками розсіяних елементів для ґрунтів, чорнозем опідзолений характеризується підвищеним вмістом Se [12].

Третю групу складають хімічні елементи з масовою часткою менше 10 ppm, що відповідає ультрамікрокількостям. Уміст ^{127}I , ^{95}Mo та ^{98}Mo у чорноземі опідзоленому не перевищує 7 мг/кг ґрунту, що може викликати їхній дефіцит для вищих рослин та теплокровних.

Вважається, що в процесі ґрунтоутворення в усіх підтипах чорноземів, порівняно з ґрунтоутворними породами, спостерігається явне накопичення Mn, Zn, Cu, Co, Ti, Zr, Be, B, I, Mo, а також макроелементів – S, P. Однак ступінь акумуляції цих елементів у гумусових горизонтах неоднакова. Для опідзолених чорноземів характерна біогенна акумуляція Mn, Cu, Zr, I, Mo та збіднення верхньої частини профілю на оксиди Fe та Al.

Чорнозем опідзолений Лісостепу України відрізняється від наведеної схеми високим валовим вмістом заліза, суттєвою акумуляцією Mn та Zn порівно з рухомими формами інших елементів, зокрема ^{34}S та ^{31}P . Порівняно з хімічним складом чорноземних ґрунтів заповідних територій Воронежської області [18], у досліджуваному чорноземі опідзоленому міститься вдвічі більше ^{55}Mn , ^{63}Cu та ^{59}Co , а вміст молібдену та йоду фактично не відрізняється. Найбільш вірогідною причиною цього є менша інтенсивність гумусонакопичення та слабокисла реакція чорнозему опідзоленого, що позитивно впливає на рухомість катіоногенних елементів.

На генетично обумовлену специфіку хімічного складу чорнозему опідзоленого накладаються сучасні особливості, переважно спричинені антропогенною еволюцією ґрунтів. Численні довгострокові експерименти з добривами у різних ґрунтово-кліматичних умовах, доводять, що в разі застосування навіть хімічно синтезованих азотних добрив, які не містять домішок, через зниження рН відбувається зміна рухомості, а звідси – посилене накопичення або міграція окремих хімічних елементів, зокрема, Fe, Mn, Zn, Cu тощо [3–5, 21]. У наших дослідженнях за локального внесення безводного аміаку спостерігався чіткий градієнт підвищення концентрації кислоторозчинних Ca, Mg, Co, Mn з наближенням до стрічки (рис. 1). Уміст Se, S, Mo, Na, P, напротив, зростав з віддаленістю від осередку внесення добрив, а вміст I, Zn, Fe, Cl, Cu, K слабо корелював з відстанню від зони локалізації добрив.

Дія безводного аміаку на рухомість хімічних елементів у ґрунті, очевидно, пов'язана з різкими змінами рН ґрунту в зоні його локалізації, адже в перші години відбувається сильне підлуження, яке через декілька днів змінюється на підкислення внаслідок нітрифікації аміаку. Тривале застосування безводного аміаку призводить до суттєвого підкислення ґрунту [22], отже, може мати місце накопичувальний ефект поступової зміни його хімічного складу.

Достатньо суперечливим є питання взаємозв'язку іоному рослин із геохімічними умовами середовища. Загалом, між хімічним складом ґрунту та рослин немає прямої за-

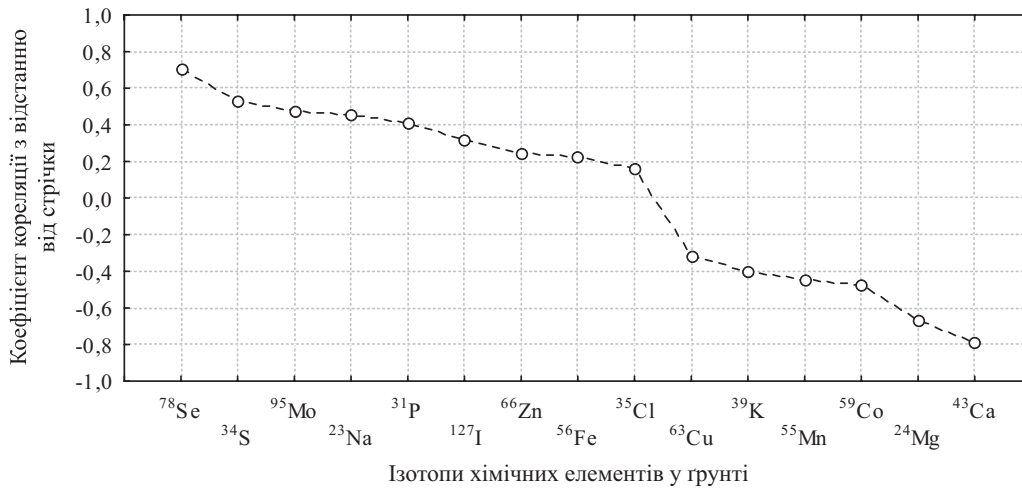


Рис. 1. Залежність вмісту кислоторозчинних форм хімічних елементів у чорноземі опідзоленому від відстані до стрічки внесення безводного аміаку

лежності. А.І. Перельман [23], розрахувавши середній вміст хімічних елементів у живій речовині, виявив, що він корелює з хімічним складом атмосфери та гідросфери більше, ніж літосфери. Поглинання рослинами хімічних речовин із ґрунту носить вибіркового характер, який успадковується генетично, але водночас залежить від ґрунтових умов. Це наочно демонструють одержані результати.

Зокрема, в чорноземі опідзоленому масова частка ⁷⁰Zn значно переважає над ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn, ⁶⁶Zn та ⁶⁴Zn (по мірі зниження), причому із застосуванням добрив простежується чітка тенденція до підвищення вмісту кожного з цих ізотопів, особливо у стрічці внесення безводного аміаку (рис. 2). На відміну від цього, у рослинах соняшнику та пшениці озимої такого домінування ⁷⁰Zn не спосте-

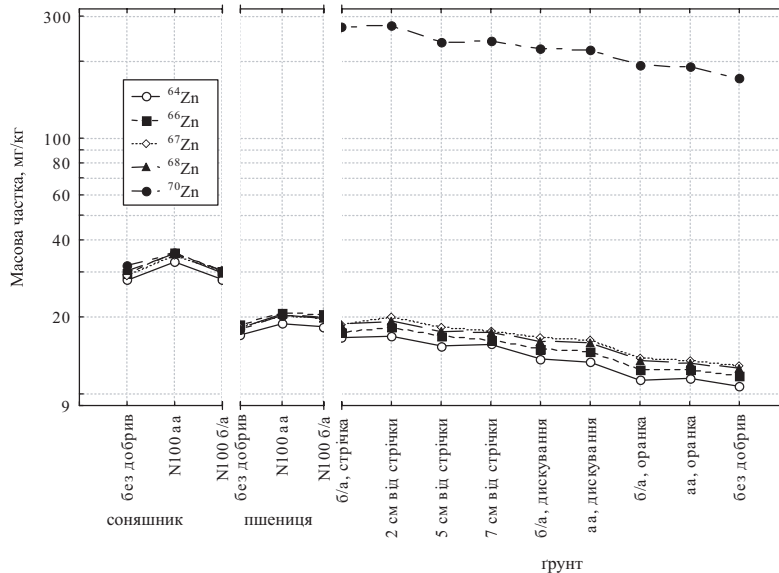


Рис. 2. Масова частка ізотопів цинку в рослинах соняшнику, пшениці озимої та чорноземі опідзоленому (аа – аміачна селітра; б/а – безводний аміак)

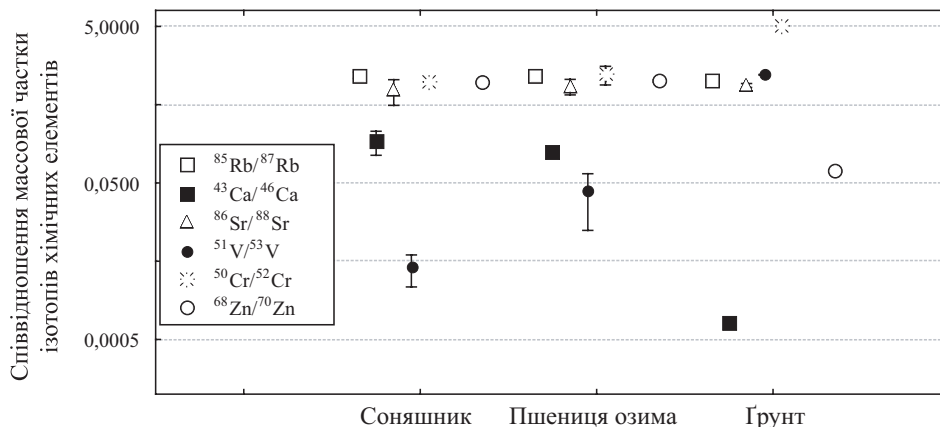


Рис. 3. Співвідношення масової частки ізоотопів хімічних елементів у рослинах соняшнику, пшениці озимої та чорноземі опідзоленому

рігається, тобто він поглинається на рівні інших ізоотопів. Відмінність накопичення в рослинах різних ізоотопів цинку спостерігається і на видовому рівні. За середнього коефіцієнта біологічного поглинання цинку 10,8 [12] та середньої концентрації в сухій фітомасі 30,0 мг/кг рослинами соняшнику поглинається більше цього елемента, а пшеницею озимою – менше.

Вибірковість поглинання окремих ізоотопів рослинами простежується не для всіх хімічних елементів. Скажімо, співвідношення масової частки ^{43}Ca і ^{46}Ca , ^{86}Sr і ^{88}Sr , ^{85}Rb і ^{87}Rb у досліджуваному ґрунті та вирощуваних на ньому культурах рослин є дуже близькою (рис. 3). На відміну від цього,

надходження ^{51}V до рослин пшениці озимої виявилось менш інтенсивним, ніж ^{53}V , а для рослин соняшнику ця вибірковість була ще більшою. Ізотоп ^{52}Cr поглинався рослинами обох культур більш інтенсивно, ніж ^{50}Cr .

За кореляцією між накопиченням хімічних елементів у рослинах та їхньою концентрацією в ґрунті можна виділити три групи: із прямим, зворотним або близьким до нульового зв'язком. Для оцінки можливих проявів дефіциту живлення найбільший інтерес становить перша група, перелік елементів якої не є однаковим для досліджуваних нами культур.

Так, для соняшнику (рис. 4, А) за вмістом ізоотопів ^{63}Cu , ^{52}Cr , ^{34}S , ^{50}Cr , ^{43}Ca , ^{56}Fe , ^{64}Zn ,

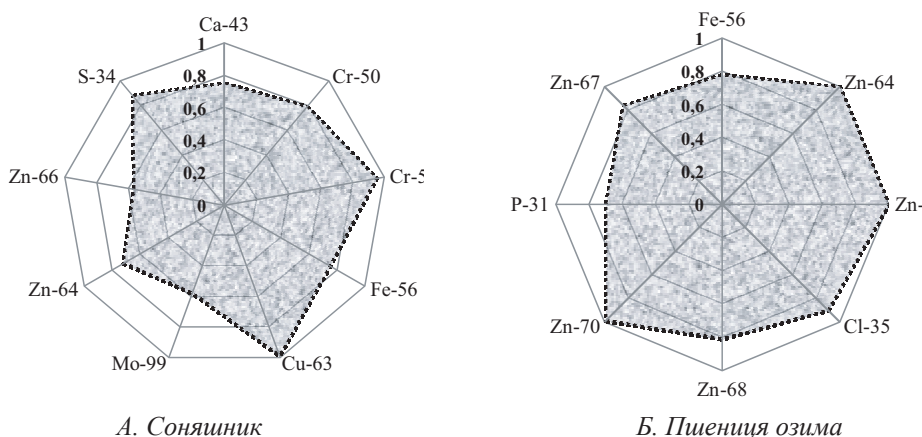


Рис. 4. Кореляційний зв'язок між вмістом ізоотопів у рослинах та ґрунті

^{98}Mo та ^{66}Zn виявлено тісний зв'язок з їхнім вмістом у чорноземі опідзоленому. Для пшениці озимої (рис. 4,Б), вирощеної за тих саме ґрунтово-кліматичних умов та удобрення, спостерігається тісна кореляція з ^{70}Zn , ^{66}Zn , ^{64}Zn , ^{35}Cl , ^{67}Zn , ^{68}Zn , ^{56}Fe та ^{31}P .

Подібні дослідження щодо визначення кореляційного зв'язку між вмістом ізотопів, проведені на коричневих ґрунтах Японії на фоні застосування мінеральних добрив за ви-

рощування кукурудзи [24], показали, що характерним є такий елементний склад: Zn, K, Na, Mn, Co. Отже, отримані дані свідчать як про різну транслокаційну здатність ізотопів хімічних елементів, так і про вибірковість їхнього поглинання, залежно від виду рослин. Слід зазначити, що факту збільшення концентрації ізотопів елементів у рослинах за збільшення їхнього вмісту в ґрунтах у наших дослідженнях виявлено не було.

Висновки

Чорнозем опідзолений слабогумусований середньосуглинковий характеризується таким складом ізотопів біогенних елементів: $^{56}\text{Fe} > ^{39}\text{K} > ^{43}\text{Ca} > ^{70}\text{Zn} > ^{55}\text{Mn} > ^{50}\text{Cr} > ^{24}\text{Mg} > ^{23}\text{Na} > ^{34}\text{S} > ^{67}\text{Zn} > ^{68}\text{Zn} > ^{66}\text{Zn} > ^{52}\text{Cr} > ^{31}\text{P} > ^{99}\text{Mo} > ^{64}\text{Zn} > ^{35}\text{Cl} > ^{63}\text{Cu} > ^{59}\text{Co} > ^{78}\text{Se} > ^{127}\text{I} > ^{95}\text{Mo} > ^{98}\text{Mo}$. Масова частка кислоторозчинних форм хімічних елементів у ґрунті змінюється за різкого зрушення рН унаслідок застосування мінераль-

них добрив, зокрема безводного аміаку.

Встановлено вибірковість поглинання окремих ізотопів (^{70}Zn , ^{53}V , ^{52}Cr) хімічних елементів із ґрунту рослинами. Між вмістом у чорноземі опідзоленому та рослинах пшениці озимої спостерігається тісна кореляція для ^{70}Zn , ^{66}Zn , ^{64}Zn , ^{35}Cl , ^{67}Zn , ^{68}Zn , ^{56}Fe , ^{31}P , між вмістом у чорноземі опідзоленому та соняшнику – для ^{63}Cu , ^{52}Cr , ^{34}S , ^{50}Cr , ^{43}Ca , ^{56}Fe , ^{64}Zn , ^{98}Mo , ^{66}Zn .

Бібліографія

1. Бекман И.Н. Ядерная физика: курс лекцій / И.Н. Бекман. – М.: Изд-во МГУ имени М.В. Ломоносова, 2010. – 511 с.
2. Стримжа Т.П. Особенности микро-элементного состава почв района Николаевской сопки / Т.П. Стримжа, А.И. Фертников // Вестник Красноярского государственного педагогического университета имени В.П. Астафьева. – 2012. – № 1. – С. 378–381. – (Серия: геология).
3. Stable Isotopes of Cu and Zn in Higher Plants: Evidence for Cu Reduction at the Root Surface and Two Conceptual Models for Isotopic Fractionation Processes / D. Jouvin, D.J. Weiss, T.F.M. Mason [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 2012. – № 46. – P. 2652–2660.
4. Hou X. Effects of different manure application rates on soil properties, nutrient use, and crop yield during dryland maize farming / X. Hou, X. Wang, R. Li // Soil Research. – 2012. – № 50. – P. 507–514.
5. Soil micronutrient availability to crops as affected by long-term organic and organic fertilizer applications / B.Y. Li, D.M. Zhou, L. Cang [et al.] // Soil Till Res. – 2007. – № 96. – P. 166–173.
6. Hejzman M. Effect of long term fertilizer application on yield and concentrations of elements (N, P, K, Ca, Mg, As, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) in grain of spring barley / M. Hejzman, M. Berkova, E. Kunzova // Plant Soil Environ. – 2013. – № 59. – P. 329–334.
7. Pii Y. Shoot ionome to predict the synergism and antagonism between nutrients as affected by substrate and physiological status / Y. Pii, S. Cesco, T. Mimmo // Plant PhysiolBiochem. – 2015. – № 94. – P. 48–56.
8. Baxter I. Ionomics: The functional genomics of elements / I. Baxter // Briefings in functional genomics. – 2010. – Vol 9, № 2. – P. 149–156.
9. The leaf ionome as a multivariable system to detect a plant's physiological status / I.R. Baxter, O. Vitek, B. Lahner [et al.] // ProcNatlAcadSci USA. – 2008. – № 105. – P. 12081–12086.
10. Sphingolipids in the root play an important role in regulating the leaf ionome in Arabidopsis thaliana / D.-Y. Chao, K. Gable,

- M. Chen [et al.] // Plant Cell. – 2011. – № 23. – P. 1061–1081.*
11. Integrative functional genomics of salt acclimatization in the model legume *Lotus japonicus* / *DH. Sanchez, F. Lippold, H. Redestig [et al.] // Plant J. – 2008. – № 53. – P. 973–987.*
12. Genetic mapping of the rice ionome in leaves and grain: identification of QTLs for 17 elements including arsenic, cadmium, iron and selenium / *G. Norton, C. Deacon, L. Xiong [et al.] // Plant Soil. – 2010. – № 329. – P. 139–153.*
13. Evolutionary control of leaf element composition in plants / *T. Watanabe, M.R. Broadley, S. Jansen [et al.] // New Phytol. – 2007. – № 174. – P. 516–523.*
14. *Мецлер Д.* Биохимия / *Д. Мецлер.* – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 407 с.
15. *Кулижский С.П.* Геохимическая дифференциация почв котловины озера Шири / *С.П. Кулижский, А.В. Родикова // Вестник Томского государственного университета. – 2009. – № 3(7). – С. 103–108. – (Серия: Биология).*
16. *Протасова Н.А.* Биогеохимия микроэлементов в обыкновенных черноземах Воронежской области / *Н.А. Протасова, Н.С. Горбунова, А.Б. Беляев // Вестник ВГУ. – 2015. – № 4. – С. 100–106. – (Серия: Химия, биология, фармация).*
17. *Хандерсон П.* Неорганическая геохимия / *П. Хандерсон.* – М.: Мир, 1985. – 339 с.
18. *Протасова Н.А.* Макро- и микроэлементы в почвах Центрально-черноземной зоны и почвенно-геохимическое районирование ее территории / *Н.А. Протасова, А.Б. Беляев // Почвоведение. – 2000. – № 2. – С. 204–211.*
19. *Добровольский В.В.* Химия Земли: пособие для учащихся / *В.В. Добровольский.* – М.: Просвещение, 1980. – 176 с.
20. *Протасова Н.А.* Геохимия природных ландшафтов / *Н.А. Протасова; Воронеж. гос. ун-тет. – Воронеж, 2008. – 36 с.*
21. Влияние длительного применения минеральных удобрений на микроэлементный статус черноземов / *Н.Н. Мирошниченко, А.И. Фатеев, В.И. Чабан [и др.] // Материалы Междунар. науч. конф. “Современное состояние черноземов”. – Ростов-на-Дону, 2013. – С. 15–17.*
22. Soil Acidification from Long-Term Use of Nitrogen Fertilizer on Winter Wheat / *J.L. Schroder, H. Zhang, K. Girma [et al.] // Soil Sci. Soc. Am. J. – 2011. – № 7. – P. 957–964.*
23. *Перельман А.И.* Геохимия / *А.И. Перельман.* – М.: Высшая школа, 1989. – 527 с.
24. Application of ionomics to plant and soil in fields under long-term fertilizer trials / *T. Watanabe, M. Urayama, T. Shinano [et al.] // Springer Plus. – 2015. – № 4: 781. – 13 p.*

Рецензент – доктор сільськогосподарських наук,
професор **С.М. Крамарьов**