

Научная статья

Original article

УДК 632.95.024.4

DOI 10.55186/25880209_2025_9_6_1

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ФИТОТОКСИЧНОСТИ ПОЧВ,
ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И МЕХАНИЗМЫ ИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ГУМУСОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ**
ECOLOGICAL ASSESSMENT OF PHYTOTOXICITY OF SOILS POLLUTED
WITH HEAVY METALS AND MECHANISMS OF THEIR INTERACTION WITH
HUMIC SUBSTANCES



Кравченко Антонина Леонидовна, кандидат биологических наук, доцент, и. о. заведующая кафедрой химии имени С. И. Афонского, А. Г. Малахова, ФГБОУ ВО «Московская академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА им. К. И. Скрябина» (109472, г. Москва, ул. Академика Скрябина, д. 23), тел. 89056888767, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0769-743X>, tohj85@yandex.ru

Кравченко Владимир Александрович, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры ФГБОУ ВО «Елецкий государственный университет им. И. А. Бунина» (399770, г. Елец, ул. Коммунаров д. 28), тел. 8-906-594-66-80, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9452-0258>, agrosoil@yandex.ru

Соколова Ольга Андреевна кандидат биологических наук, доцент кафедры химии имени С. И. Афонского, А. Г. Малахова, ФГБОУ ВО «Московская академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА им. К. И. Скрябина» (109472, г. Москва, ул. Академика Скрябина, д. 23), тел. 8-926-382-90-11, ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-7774-7821>, otimon.ru@mail.ru

Соловьева Елена Алексеевна, кандидат ветеринарных наук, доцент кафедры физиологии, фармакологии и токсикологии им. А.Н. Голикова и И.Е. Мозгова, ФГБОУ ВО «Московская академия ветеринарной медицины и биотехнологии – МВА им. К. И. Скрябина» (109472, г. Москва, ул. Академика Скрябина, д. 23), тел. 8-977-109-14-39, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2651-2111>, SolovevaE_888@mail.ru

Antonina Leonidovna Kravchenko, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor, Acting Head of the Department of Chemistry named after S. I. Afonsky, A. G. Malakhov, K. I. Scriabin Moscow Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology (109472, Moscow, Akademika Scriabina str., 23), tel. 89056888767, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0769-743X> , tohj85@yandex.ru

Kravchenko Vladimir Aleksandrovich, Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor of the Department of I. A. Bunin Yelets State University (399770, Yelets, Kommunarov St. 28), tel. 8-906-594066-80, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9452-0258> , agrosoil@yandex.ru

Sokolova Olga Andreevna, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry named after S. I. Afonsky, A. G. Malakhov, K. I. Scriabin Moscow Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology (109472, Moscow, Akademika Scriabina str., 23), tel. 8-926-382-90-11, ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-7774-7821> , otimon.ru@mail.ru

Solovyova Elena Alekseevna, Candidate of Veterinary Sciences, Associate Professor of the Department of Physiology, Pharmacology and Toxicology named after A.N. Golikov and I.E. Mozgov, K. I. Scriabin Moscow Academy of Veterinary Medicine and Biotechnology (109472, Moscow, Akademika Scriabina str., 23), tel. 8-977-109-14-39, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2651-2111>, SolovevaE_888@mail.ru

Аннотация. Проведено комплексное исследование влияния свинца (Pb) и кадмия (Cd) на рост и развитие сельскохозяйственных культур (укроп, салат, редис, яровая пшеница, сахарная свекла, картофель) в условиях модельного загрязнения чернозема выщелоченного. Методами потенциометрического титрования, ИК-

спектроскопии и компьютерного моделирования изучены процессы комплексообразования ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} с гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК). Установлено, что фульвокислоты образуют более прочные комплексы с ТМ ($\lg K$ уст 8.2–8.9), чем гуминовые кислоты ($\lg K$ уст 4.3–4.5). Выявлены видовые различия в устойчивости растений: редис и яровая пшеница проявили высокую толерантность к кадмию без снижения биомассы, тогда как салат и укроп показали значительное угнетение роста, особенно при совместном действии металлов. Определены коэффициенты биологического накопления (КБП) ТМ, показавшие, что картофель активно аккумулирует металлы ($КБП > 1$), что представляет риск для пищевой безопасности. Результаты работы важны для прогнозирования экологических рисков и разработки приемов реабилитации загрязненных земель.

Abstract. A comprehensive study of the effects of lead (Pb) and cadmium (Cd) on the growth and development of agricultural crops (dill, lettuce, radish, spring wheat, sugar beet, potatoes) under conditions of model contamination of leached chernozem has been conducted. The processes of complexation of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions with humic (HA) and fulvic acids (FC) have been studied using potentiometric titration, IR spectroscopy, and computer modeling. It was found that fulvic acids form stronger complexes with TM ($\lg K$ ust 8.2–8.9) than humic acids ($\lg K$ ust 4.3–4.5). Species differences in plant resistance were revealed: radish and spring wheat showed high tolerance to cadmium without reducing biomass, while lettuce and dill showed significant inhibition of growth, especially with the combined action of metals. The coefficients of biological accumulation (KBP) of TM were determined, which showed that potatoes actively accumulate metals ($КБП > 1$), which poses a risk to food safety. The results of the work are important for forecasting environmental risks and developing methods for the rehabilitation of polluted lands.

Ключевые слова: тяжелые металлы, фитотоксичность, гумусовые кислоты, комплексообразование, транслокация, коэффициент биологического накопления, чернозем выщелоченный, свинец, кадмий.

Keywords: heavy metals, phytotoxicity, humic acids, complexation, translocation, coefficient of biological accumulation, leached chernozem, lead, cadmium.

Введение

Антропогенное загрязнение почв тяжелыми металлами (ТМ), такими как свинец (Pb) и кадмий (Cd), является одной из наиболее острых экологических проблем в агропромышленных регионах [1, 2]. Их высокая токсичность и способность к аккумуляции в трофических цепях создают прямую угрозу здоровью населения. Поведение ТМ в системе «почва–растение» во многом определяется взаимодействием с органическим веществом почвы, в частности, с гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК), которые способны образовывать прочные комплексы, влияя на подвижность и биодоступность металлов [3, 4].

Несмотря на значительное количество исследований в области почвенной экотоксикологии, остаются недостаточно изученными сравнительные аспекты фитотоксичности Pb и Cd для широкого спектра сельскохозяйственных культур в идентичных почвенно-климатических условиях. Мало данных о количественных характеристиках комплексообразования этих металлов с конкретными гумусовыми веществами черноземов Центрального Черноземья России.

Объекты и методы исследования

Работа выполнялась на образцах чернозема выщелоченного среднесуглинистого, отобранного в северо-западной части Липецкой области. Агрохимическая характеристика почвы: содержание гумуса 4.4–6.2%, pH_{KCl} 5.7–6.2, сумма поглощенных оснований 26.0–30.3 мг-экв/100 г почвы.

. Гуминовые и фульвокислоты выделяли по общепринятой методике щелочной экстракции (0.1M NaOH) с последующим подкислением supernatant до pH 1.5–2.0 для осаждения ГК. Очистку ФК проводили на колонках с катионо- и анионообменными смолами. Элементный состав определяли на анализаторе Hewlett Packard. Функциональный состав и константы диссоциации устанавливали методом потенциометрического титрования. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре ИКС-29. Константы устойчивости ($\lg K_{уст}$) комплексов ГК/ФК с металлами рассчитывали по данным титрования с использованием уравнения закона действующих масс.

Фитотоксичность оценивали в вегетационных сосудах с внесением растворов $Pb(NO_3)_2$ и $Cd(NO_3)_2$ для создания в почве уровней загрязнения 0.5, 1, 2, 3, 5, 8 и 10 ПДК (ПДК Pb = 30 мг/кг, ПДК Cd = 0.5 мг/кг). Контрольные варианты

поливали эквимольным раствором NaNO_3 . Опыты проводили на следующих культурах: укроп «Грибовский», салат «Латук», редис «Ранний красный», яровая пшеница «Прохоровка», сахарная свекла, картофель. По окончании вегетации определяли биомассу надземной части и корней. Содержание ТМ в растениях и почве (валовое и подвижное в ацетатно-аммонийном буфере с pH 4.8) анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Спектр-5».

Рассчитывали фитотоксический эффект (ФЭ, %), коэффициент биологического накопления (КБП) и эффективную дозу ЭД₅₀. Достоверность различий оценивали с помощью дисперсионного анализа ($p < 0.05$).

Результаты исследований

Элементный состав исследованных ФК показал содержание углерода 45.3–48.8%, водорода 5.1–6.0%, кислорода 43.5–47.7% и азота 1.9–2.4%, что соответствует литературным данным для почвенных ФК [5]. Потенциометрическое титрование выявило наличие в молекулах ФК трех типов протонодонорных групп с константами диссоциации pKa 3.9 (сильные карбоксильные), 7.6 (слабые карбоксильные) и 9.5 (фенольные). Суммарная емкость по катионам составила 9.50 мг-экв/г. Для ГК были установлены функциональные группы с pKa 4.5, 6.8 и 9.7.

Методом потенциометрического титрования установлено, что взаимодействие ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} с функциональными группами ГК и ФК сопровождается вытеснением одного протона ($n=1$) в интервале pH 4–6. Состав образующихся комплексов, определенный методом молярных отношений, соответствовал соотношению металл : лиганд = 1 : 1.

Рассчитанные константы устойчивости комплексов ($\lg K_{\text{уст}}$) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Константы устойчивости ($\lg K_{\text{уст}}$) комплексов Pb и Cd с гумусовыми кислотами чернозема выщелоченного (pH=5).

Металл	Гуминовые кислоты (ГК)	Фульвокислоты (ФК)
Кадмий (Cd)	4.3	8.2
Свинец (Pb)	4.5	8.9

Данные свидетельствуют, что фульвокислоты образуют на порядок более прочные комплексы с ТМ, чем гуминовые кислоты. Это объясняется большим количеством карбоксильных групп и их лучшей доступностью в менее конденсированных молекулах ФК. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными [6] и объясняют более высокую миграционную способность ТМ в виде фульватных комплексов в профиле почвы.

Результаты вегетационных опытов показали противоположную реакцию исследуемых культур на загрязнение. Для укропа индивидуальное внесение Рb и Cd в интервале 0.5–10 ПДК привело к стимуляции накопления биомассы надземной части на 10–25% относительно контроля. Однако совместное внесение металлов вызвало сильный синергетический фитотоксический эффект. При суммарной концентрации 10 ПДК биомасса надземной части укропа снизилась на 60%, а корневой системы – на 45%.

В отличие от укропа, салат «Латук» проявил высокую чувствительность уже к индивидуальному загрязнению. Фитотоксический эффект (ФЭ) для надземной массы возрастал с увеличением концентрации металлов. Эффективная доза ЭД₅₀, при которой биомасса снижалась вдвое, составила для свинца 5.2 мг/кг, а для кадмия – 12.0 мг/кг, что подтверждает большую токсичность Рb для данной культуры.

Коэффициенты биологического накопления (КБП) для обоих видов были меньше 1, что указывает на способность растений ограничивать поступление ТМ в надземную часть, иммобилизуя их в корневой системе. Однако при совместном загрязнении КБП для Cd в корнях укропа увеличился с 0.3 до 0.7, а для Рb – с 0.4 до 0.9, демонстрируя нарушение защитных барьеров.

Редис «Ранний красный» и яровая пшеница «Прохоровка» показали уникальную реакцию на загрязнение кадмием. Во всем исследованном диапазоне концентраций (0.5–10 ПДК) статистически значимого снижения биомассы корнеплодов, ботвы редиса, зерна и соломы пшеницы не наблюдалось (ФЭ ≈ 0). Это свидетельствует о высокой физиологической толерантности данных видов.

Однако, как видно из таблицы 2, происходило активное накопление кадмия в тканях растений.

Таблица 2. Накопление кадмия в редисе и яровой пшенице в зависимости от уровня загрязнения почвы.

Уровень загрязнения почвы, ПДК Cd	Концентрация Cd в редисе, мг/кг с.в.	Концентрация Cd в пшенице, мг/кг с.в.		
		Корнеплоды	Ботва	Зерно
0 (фон)	0.10	0.12	0.09	0.13
1	1.4	1.3	0.17	0.20
5	5.7	5.8	0.45	0.46
10	5.1	4.9	0.79	0.78

Примечание: с.в. – сухое вещество.

У редиса концентрация Cd в съедобных органах (корнеплодах) уже при 1 ПДК в почве (0.5 мг/кг) в 40–50 раз превысила гигиенический норматив (МДУ = 0.03 мг/кг). При этом видимых симптомов токсикоза не наблюдалось. Это позволяет классифицировать редис как растение-фитоэкстрактор, потенциально пригодное для фиторемедиации слабозагрязненных территорий, но делающее его продукцию непригодной для питания. У пшеницы накопление было менее интенсивным, но при загрязнении почвы >5 мг/кг также отмечалось превышение МДУ в зерне.

Полевые исследования показали, что картофель характеризуется высоким коэффициентом биологического накопления (КБП) для ряда ТМ.

Значения КБП >1 по всем металлам, особенно высокие для Ni, Pb и Cd, указывают на высокую опасность выращивания картофеля даже на слабозагрязненных территориях, так как это ведет к латентному накоплению ТМ в продукции.

У сахарной свеклы выявлена избирательная аккумуляция ТМ в разных частях растения. Максимальные концентрации Cd, Cu и Pb отмечались в листе и верхней части корнеплода, тогда как в средней части корнеплода содержание металлов было ниже. Это важно учитывать при переработке свеклы и утилизации ботвы.

Выводы

1. Установлено, что фульвокислоты чернозема выщелоченного образуют более прочные комплексы с ионами Pb^{2+} и Cd^{2+} ($\lg K$ уст 8.2–8.9), чем гуминовые кислоты ($\lg K$ уст 4.3–4.5), что определяет их ключевую роль в миграции ТМ в почвенной среде.
2. Выявлены значительные видовые различия в реакции растений на загрязнение ТМ. Укроп и салат показали высокую чувствительность, особенно к совместному действию металлов, тогда как редис и яровая пшеница проявили высокую толерантность к кадмию без снижения биомассы.
3. Обнаружено, что физиологическая толерантность не всегда коррелирует с пищевой безопасностью. Редис, не проявляя симптомов токсикоза, интенсивно аккумулировал кадмий в корнеплодах, многократно превышая МДУ, что классифицирует его как растение-фитоэкстрактор.
4. Картофель идентифицирован как культура с высоким риском накопления ТМ (КБП $\gg 1$), требующая постоянного мониторинга при выращивании в условиях техногенной нагрузки.
5. Полученные количественные данные по фитотоксичности и комплексообразованию необходимы для разработки региональных нормативов и прогнозных моделей поведения ТМ в агроэкосистемах Центрального Черноземья.

Литература

1. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. – Новосибирск: Наука, 2011. – 151 с.
2. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 2009. – 439 с.
3. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – 332 с.
4. Карпухин А.И., Яшин И.М., Черников В.А. Формирование и миграция комплексов водорастворимых органических веществ с ионами тяжелых металлов в таежных ландшафтах Европейского Севера // Изв. ТСХА. – 2003. – Вып. 2. – С. 107–126.

5. Кравченко А.Л., Стекольников Ю.А. Тяжелые металлы в системе почва-растение в условиях загрязнения // Ученые записки Орловского государственного университета. – 2013. – № 3. – С. 190–193.
6. Шнитцер М. Химическая структура и свойства гуминовых кислот // Почвоведение. – 2005. – № 8. – С. 23–32
7. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами. – М.: Гидрометеиздат, 2001. – 25 с.
8. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. – 2nd ed. – N.Y.: John Wiley & Sons, 2004. – 512 p.
9. Leroy J.-B., Fressonnet B. Traitement de l'azote organique dans les eaux potables // Techn. et sci. micr. -2005. - N 2.- P. 79-86.
10. Laatsch W. Untersuchungen über die Bildung und Anreicherung von Humusstoffen Steinkopf-2004. Bd 7.- S.17-24.
11. Rebhun M., Fuhrer Z., Adin A. Contact flocculation-filtration of humic
12. substances // Water Res.-2004.- Vol.18.- N 8.- P. 963-970.
13. Zhoi J.L., Banks C.J. Fraktionation of humic acid components by ion
14. exchange chromatography // Environ. Technol.-2010.-Vol.1.- N 12. P. 1147-1152.

Literature

1. Ilyin V.B. Heavy metals in the soil-plant system. Novosibirsk: Nauka Publ., 2011. 151 p.
2. Kabata-Pendias A., Pendias H. Microelements in soils and plants. Moscow: Mir Publ., 2009. 439 p.
3. Orlov D.S. Humic acids of soils. Moscow: Publishing House of Moscow State University, 2004. 332 p.
4. Karpukhin A.I., Yashin I.M., Chernikov V.A. Formation and migration of complexes of water-soluble organic substances with heavy metal ions in taiga landscapes of the European North // Izv. TLCA. – 2003. – Issue 2. – pp. 107-126.

5. Kravchenko A.L., Stekolnikov Yu.A. Heavy metals in the soil-plant system under conditions of pollution // Scientific notes of the Orel State University. - 2013. – No. 3. – pp. 190-193.
6. Schnitzer M. Chemical structure and properties of humic acids // Soil science. - 2005. – No. 8. – pp. 23-32
7. Methodological recommendations for conducting field and laboratory studies of soils and plants in the control of environmental pollution by metals. Moscow: Gidrometeoizdat, 2001. 25 p.
8. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. – 2nd ed. – N.Y.: John Wiley & Sons, 2004. – 512 p.
9. Leroy J.-B., Fressonnet B. Traitement de lazoteorganiquedans les eaux potables // Techn. et sci. mimic. -2005. - N 2.- P. 79-86.
10. Laatsch W. Untersuchungenuber die Bildung und Anreicherung von Humusstoffen Steinkopf-2004. Bd 7.- S.17-24.
11. Rebhun M., Fuhrer Z., Adin A. Contact flocculation-filtration of humic
12. substances // Water Res..-2004.- Vol.18.- N 8.- P. 963-970.
13. Zhoi J.L., Banks C.J. Fraktionation of humic acid components by ion
14. exchange chromatography // Environ. Technol.-2010.-Vol.1.- N 12. P. 1147-1152.

© Кравченко А.Л., Кравченко В.А., Соколова О.А., Соловьева Е.А. 2025. *International agricultural journal*, 2025, №6, 5-14

Для цитирования: Кравченко А.Л., Кравченко В.А., Соколова О.А., Соловьева Е.А. Экологическая оценка фитотоксичности почв, загрязненных тяжелыми металлами и механизмы их взаимодействия с гумусовыми веществами// *International agricultural journal*. 2025. №6, 5-14