

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РФ  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет  
имени И.Т. Трубилина»  
ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт риса»

# АГРОХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Учебное пособие

Краснодар  
КубГАУ  
2020

**УДК 631.8(075.8)**

**ББК 40.4я73**

**Ш52**

**Рецензенты:**

**Н.М. Тишков** – зав. лабораторией агрохимии Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур, д-р с.-х. наук;

**О.А. Подколзин** – зав кафедрой почвоведения Кубанского государственного аграрного университета, д-р с.-х. наук

**Шеуджен А.Х.**

**Ш52** Агрохимия биогенных элементов: учеб. пособие / А.Х. Шеуджен, Т.Н. Бондарева, И.А. Лебедевский, М.А. Осипов – Краснодар: КубГАУ, 2020. – 223 с.

**ISBN**

В учебном пособии подробно излагается современная агробиохимическая классификация химических элементов. Приводится их значение в питании растений, а также дана оценка содержания в различных объектах окружающей среды.

Предназначено для обучающихся по направлению 35.03.03 «Агрохимия и агропочвоведение».

**УДК 631.8(075.8)**

**ББК 40.4я73**

- © Шеуджен А.Х., Бондарева Т.Н., И.А. Лебедевский, М.А. Осипов, 2020
- ©ФГБОУ ВО Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Грубилина, 2020
- ©ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт риса, 2020

**ISBN**

## ВВЕДЕНИЕ

Любой живой организм на планете Земляне может существовать без элементов питания, которые в равной степени нужны растениям, животным и человеку.

Повышение продуктивности пашни (при сохранении и повышении плодородия почв), эффективности использования материальных и энергетических ресурсов, экологичности производства - глобальные задачи современного сельскохозяйственного производства. Устранение противоречий в их решении – актуальнейшая проблема сельскохозяйственной науки. Прогнозируя в свое время дальнейший рост производительности земли, К. Маркс не только указал определяющие его факторы, но и расположил их в следующей последовательности – вложение труда, капитала и знания. Этап увеличения вложений капитала похоже близок к своему пику в силу экологических ограничений, исчерпаемости многих видов сырьевых и энергетических ресурсов, роста цен на используемые в земледелии антропогенные средства. Поэтому на первый план выходит интенсификация «вложения знаний», которая не исчерпывается полным освоением в производстве научных и технологических разработок. Важно, чтобы с помощью малых потоков антропогенной энергии более эффективно управлять большими потоками солнечной энергии, а принятие адекватных решений возможно только при наличии необходимой информации о состоянии и закономерностях функционирования системы как «совокупности связей объединяющей группу элементов в качественно определенное образование и задающий внутреннюю самодетерминацию всех элементов и объекта в целом».

К элементам минерального питания относят как правило простые химические вещества – элементы периодической системы Д.И. Менделеева. Обеспечение растений всеми не-

обходимыми элементами питания это задача агрохимии и земледелия.

Задачей экологической агрохимии является не только обеспечение потребности растений в элементах минерального питания, но и теоретическое обоснование значения каждого конкретно взятого вещества в жизни растений и обеспечении при этом получения экологически безопасной продукции растениеводства.

Органическое вещество почвы и фитомасса растений являются качественно определенными образованиями, состоящими из углерода, водорода, кислорода, азота, фосфора, калия и микроэлементов, т. е. элементы корневого и воздушного питания являются элементами системы «почва – растение». В качестве совокупности объединяющих и задающих внутреннюю самодетерминацию элементов и объектов в целом связей, выступают закономерности переноса и превращения веществ. Механизмы, определяющие указанные закономерности, являются объектами исследований в микробиологии, биохимии, физиологии растений и окончательно не выяснены. Вместе с тем научно-исследовательскими учреждениями, расположенными в различных почвенно-климатических условиях, накоплен обширный экспериментальный материал, позволяющий выявить количественные закономерности вещественно-энергетических превращений на уровне агроценозов и севооборотов, что составляет содержание настоящей работы.

Почва как природное образование (естественноисторическое тело), обладая плодородием, является основным средством сельскохозяйственного производства.

«Агроном, – говорил В.Р. Вильямс, – творец плодородия». Это выражение В.Р. Вильямса означает, что дело повышения плодородия почв находится в руках агронома. Каждый агроном должен хорошо знать почву, чтобы управлять ее плодородием. Для этого необходимо уметь правильно оцени-

вать качество почвы, уметь давать ей разностороннюю агрономическую характеристику (оценку).

Агрономическая характеристика почвы – это оценка ее состава и свойств с точки зрения развития основного качества почвы– плодородия, т.е. способности почвы удовлетворять потребности сельскохозяйственных растений в воде, элементах питания, обеспечивать нормальный воздушный режим корнеобитаемого слоя, благоприятную реакцию и другие условия для развития растений и создания урожая.

В данном учебном пособии уделено внимание именно элементам питания, их агробиохимической классификации и значению в питании и продуктивности растений, а также содержанию в почвах Кубани.

## **1 АГРОБИОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Элементный состав современных организмов складывался под воздействием двух процессов. С одной стороны, это эволюция состава гидро- и литосферы, характеризующаяся постоянным сдвигом соотношения химических элементов из-за выщелачивания и вулканической деятельности. С другой стороны, – это «необходимое» для организма генетическое контролирование уже имеющихся внутри него на том или ином этапе соотношений.

Необходимость специальной классификации элементов в растительном мире обусловлена, прежде всего, тем, что на их рост и развитие элементы влияют не только непосредственно при попадании в организм, но и косвенно, через воздействие на микрофлору и питательный режим почвы. Как известно, растения способны поглощать из окружающей среды практически все элементы периодической системы Д.И. Менделеева. Между тем, для нормального прохождения жизненного цикла им необходимо лишь 17 из них: С, Н, О, N, P, K, Si, S, Ca, Mg, Fe, Mn, B, Co, Zn, Cu, Mo. Среди этих элементов только 14 являются собственно минеральными, а С, Н и О поступают в растения преимущественно в виде  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Помимо перечисленных 17-ти элементов, отдельные культуры положительно отзываются на внесение Al, Na, Cl, F, V, I, Br, Cr, Li, Se. Все элементы, входящие в группу «необходимых», физиологически равноценны, а их функции в растениях строго специфичны. Недостаток любого из них приводит к глубокому нарушению обмена веществ и физиолого-биохимических процессов у растений, ослаблению их роста и развития, снижению количества и качества продукции. При остром дефиците элементов этой группы у растений появляются характерные признаки голодания. Между тем, количе-

ственные потребности растения в том или ином элементе резко различаются [1,4].

Необходимо отметить, что термин «необходимый элемент питания» условен. По мнению А.П. Виноградова [2], все химические элементы, так или иначе, участвуют в метаболизме у растений. Отсутствие сведений о физиологическом значении химического элемента указывает лишь на трудности их получения.

Для систематизации сведений о содержании и физиологической роли химических элементов в растениях нами впервые в 2003 г. была предложена агробиохимическая классификация [3,5]. Основной принцип данной классификации – разделение химических элементов на группы, в зависимости от биологической роли и содержания их в растениях (таблица 1).

Первую группу агробиохимической классификации составляют *макроэлементы*, содержание которых в растениях превышает 0,1 % сухой массы. К ним относятся Н, О, С, N, P, К, Si.

Вторую группу – *мезоэлементы*, содержание которых в сухой массе растений находится в диапазоне 0,01–0,1 %. В эту группу входят S, Ca, Mg, Fe, Na, Al, Cl.

В третью группу включены *микроэлементы*, содержащиеся в сухой массе растений в количестве от 0,0001 до 0,01 %. Это В, Mn, Co, Cu, Mo, Zn.

Четвертая группа представлена *ультрамикроэлементами*. Содержание этих элементов в сухой массе растений не превышает 0,0001 %. Это самая большая по численности группа элементов. Сюда входят V, I, Se, Ba, Be, Br, Bi, W, Gd, Ga, Hf, Ge, Ho, Dy, Eu, Au, In, Ir, Yb, Y, Cd, La, Li, Lu, As, Nd, Ni, Nb, Sn, Os, Pd, Pt, Pr, Ra, Re, Rh, Hg, Rb, Ru, Sm, Pb, Ag, Sc, Sr, Sb, Tl, Ta, Te, Tb, Ti, Th, Tm, U, F, Cr, Cs, Ce, Zr, Er.

Таблица 1 – Агробиохимическая классификация химических элементов

Группа	Элемент
1. Макроэлементы: органогенные зольные	H O C N
	P K Si
2. Мезоэлементы	S Ca Mg Fe Na Al Cl
3. Микроэлементы	B Mn Co Cu Mo Zn
4. Ультрамикроэлементы: эссенциальные неэссенциальные	V I Se Br Li F Cr
	Ba Be Bi W Gd Ga Hf Ge Ho Dy Eu Au In Ir Yb Y Cd La Lu As Nd Ni Nb Sn Os Pd Pt Pr Ra Re Rh Hg Rb Ru Sm Pb Ag Sc Sr Sb Tl Ta Te Tb Ti Th Tm U Cs Ce Zr Er
5. Инертные элементы	He Ne Ar Kr Xe Rn
6. Техногенные элементы	Ac Am At Bh Bk Cb Cf Cm Db Ds Es Fm Fr Hs Lr Md Mt No Np Pa Pm Po Pu Rf Rg Sg Tc Cn, Nh, Fl, Th Mc Lv Ts Og

Группу ультрамикроэлементов подразделили на две подгруппы: 1. *Эссенциальные*, т. е. жизненно необходимые и 2. *Неэссенциальные* – те, которые могут стимулировать рост и развитие растений, но в полной мере не соответствуют требованиям, предъявляемым необходимым и не заменимым элементам питания.

Пятая группа – *инертные элементы*, т. е. химические элементы, образующие главную подгруппу 8-й группы периодической системы Д.И. Менделеева. Возможность их поступления в растения доказана, однако, функции этих элементов не выявлены.

Шестая группа – *техногенные элементы* (элементы, не обнаруженные в земной коре; их поступление в растение связано с техногенезом).

Агробиохимическая классификация химических элементов, на наш взгляд, в наибольшей степени отвечает потребностям агрохимиков и физиологов растений.



В условиях оптимизации минерального питания растений будет возрастать значимость не только макроудобрений, но и удобрений, содержащих мезо-, микро-, и ультрамикроэлементы. Однако использование ультрамикроэлементов в растениеводстве на сегодняшний день останется проблематичным, т. к. интервал их эффективных концентраций очень узок и легко можно перейти границу положительного действия. Это также справедливо в какой-то степени и для микроэлементов, относящихся к группе тяжелых металлов. К тому же избыточное накопление микро- и ультрамикроэлементов в растениях снижает продуктивность агрофитоценоза, а также представляет определенную опасность для здоровья человека и животных.

Изложение материала в данной книге находится в соответствии с предлагаемой нами агробиохимической классификацией химических элементов.

## 2 БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

### 2.1 Органогенные макроэлементы

**Углерод.** Среди биогенных элементов углерод занимает уникальное положение; жизнь на нашей планете имеет углеродную основу. Так было и в далеком прошлом: горючие ископаемые – газ, нефть, сланцы, торф – это углеродистые вещества. Особенно богат этим элементом каменный уголь. Углерод может принимать степени окисления от +4 ( $\text{CO}_2$ ) до –4 ( $\text{CH}_4$ ), причем в составе одной и той же молекулы могут находиться атомы углерода с разными степенями окисления. Это определяет существование большого количества органических соединений и богатство превращений. В отличие от других химических элементов, атомы углерода могут соединяться одинарными, двойными и тройными связями как между собой, так и с атомами многих других элементов, формируя при этом углеродные цепи практически любой длины. Эти цепи способны ветвиться, а также замыкаться в кольца различного строения и размера. На углеродном «скелете» могут прочно «крепиться» самые разнообразные функциональные группировки, создавая поистине неисчерпаемое богатство органических соединений.

Углерод является универсальным компонентом всех без исключения живых организмов. На долю этого элемента приходится 45 % массы растения. Он входит в состав: углеводов, выполняющих роль молекулярного «топлива» клетки; белков, играющих роль «молекулярных машин», которые осуществляют самые разнообразные функции живой клетки, начиная с фотосинтеза и кончая переносом веществ через мембраны; нуклеиновых кислот, которые программируют работу всей клетки и, в первую очередь, работу механизмов сборки белков; липидов, образующих мембраны клетки.

При дыхании растений, как и других живых организмов, в результате биологического окисления углеводов, липидов, белков выделяется  $\text{CO}_2$ :



Этот процесс служит основным источником энергии для организмов, а также механизмом, благодаря которому углерод из «царства» органических соединений переходит в «царство» минеральных. Причем, выделение диоксида углерода может происходить не только в присутствии кислорода при дыхании, но и в анаэробных условиях – в процессе брожения. Растворяясь в воде, диоксид углерода образует угольную кислоту, которая диссоциирует с образованием карбонат-иона  $\text{CO}_3^{2-}$  и гидрокарбонат-иона  $\text{HCO}_3^-$ . В совокупности эти ионы образуют гидрокарбонатную буферную систему организма. Анион  $\text{HCO}_3^-$ , кроме того, играет исключительно важную роль в корневом питании растений. Поглощая из почвы элементы минерального питания, растение совершает своеобразный обмен с почвенным поглощающим комплексом: отдает  $\text{HCO}_3^-$ , а забирает анионы других биогенных элементов.

Автотрофные организмы в процессе эволюции «научились» усваивать предельно окисленное соединение углерода –  $\text{CO}_2$ , восстанавливая его до полисахаридов, например, до глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  или более простого метана  $\text{CH}_4$ . Углерод, поглощенный растениями в виде  $\text{CO}_2$ , является основным субстратом фотосинтеза. Растения способны воспринимать уголекислоту как через корни, так и через листья. Как показали исследования, 75–80 % диоксида углерода растения ассимилируют из воздуха через листья и только 20–25 % поглощают корневой системой из почвы в форме аниона  $\text{HCO}_3^-$ . Следовательно, преобладающим компонентом в углеродном питании растений является уголекислота. Ее содержание в обычном воздухе не превышает 0,03 %. Вместе с тем установлено, что для большинства культурных

растений оптимальная концентрация  $\text{CO}_2$  составляет 0,3–0,6 %, т. е. многократно превышает его концентрацию в атмосфере.

Посевы зерновых культур связывают около 15 кг  $\text{CO}_2/\text{га}\cdot\text{ч}$ . Чем выше формирующийся урожай сельскохозяйственных культур, тем больше требуется диоксида углерода. На неудобренных органическими удобрениями полях при интенсивном связывании  $\text{CO}_2$  в ярусе растений часто наблюдается дефицит углерода. Внесение органических удобрений резко увеличивает концентрацию диоксида углерода в почвенном и надпочвенном воздухе. Минеральные удобрения в зависимости от содержания гумуса и других органических веществ в почве увеличивают продуцирование  $\text{CO}_2$  на 20–120 %. В защищенном грунте для обеспечения растений углеродом применяют воздушную подкормку  $\text{CO}_2$ . Припочвенный слой воздуха может также обогащаться диоксидом углерода за счет извести при известковании кислых почв, при внесении мочевины и удобрений, содержащих карбонаты.

**Кислород** входит в состав всех без исключения важнейших макромолекул клетки: углеводов, белков, липидов, нуклеиновых и аденозинфосфорных кислот. Однако роль кислорода не ограничивается лишь тем, что он входит в состав почти всех органических и неорганических соединений растительного организма. На его долю приходится 42 % сухого вещества растений. Такие фундаментальные процессы, как фотосинтез и дыхание, совершаются с вовлечением в биологический обмен и круговорот веществ на Земле не связанного, а свободного кислорода.

Кислород отличается высокой реакционной способностью и легко вступает в соединения с различными элементами. В результате биологического окисления углеводов, жиров и белков кислородом растения получают необходимую для жизнедеятельности энергию.

В растения кислород поступает при дыхании преимущественно в молекулярной форме, в составе воды и диоксида

углерода. У водных растений кислород поступает в ткани путем диффузии из окружающей их воды. У наземных – газообмен с атмосферой происходит также за счет диффузии. *Диффузия* – физический процесс, при котором молекулы перемещаются из области высокой концентрации данного вещества в область низкой его концентрации до тех пор, пока их распределение не станет равномерным. Высшие растения все без исключения являются аэробными организмами, т.е. они нуждаются в непрерывном снабжении кислородом извне. Если концентрация кислорода в тканях данного организма ниже, чем в окружающей среде, то кислород диффундирует в ткани. Поскольку растения постоянно расходуют кислород в процессе дыхательного обмена, то его содержание в организме остается на низком уровне, что и обуславливает его непрерывную диффузию в ткани. В целом растения малочувствительны к понижению парциального давления кислорода, и при этом их дыхание заметно не замедляется. Однако при недостатке кислорода поглощение питательных веществ корнями растений ослабевает быстрее, чем дыхание. Питание растений аммонийным азотом усиливает в них восстановительные процессы, содействует накоплению более восстановленных продуктов. Нитратная (окисленная) форма азота, усиливая окислительные процессы, действует в обратном направлении. Интенсивностью дыхания определяются процессы цикла взаимосвязанного превращения азотистых веществ, углеводов и органических кислот в растениях. С участием кислорода происходит минерализация органических веществ, которая завершает биологический круговорот элементов питания, переводя их в доступное для растений состояние.

По устойчивости к анаэробным условиям среды все растения делятся на три группы: 1) истинно устойчивые; 2) кажущиеся устойчивыми и 3) неустойчивые. К *первой группе* относятся растения, устойчивые к аноксии (отсутствие кислорода в отдельных органах, тканях и в организме в целом),

поскольку их резистентность проявляется в условиях полного исключения атмосферного кислорода из среды обитания и реализуется на молекулярном уровне. Ко *второй группе* относятся растения, клетки и ткани которых не обладают молекулярными механизмами адаптации к аноксии, довольно чувствительные к отсутствию молекулярного кислорода в среде обитания. В анаэробной среде они избегают анаэробноза благодаря транспорту кислорода из аэрируемых надземных органов. Наконец, к *третьей группе* относятся мезофиты, у которых признаки истинной или кажущейся устойчивости либо не выражены, либо выражены слабо.

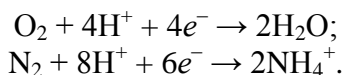
Несмотря на то, что кислород является одним из продуктов процесса фотосинтеза, в условиях полного анаэробноза процесс фотосинтеза останавливается. Это связано с торможением процесса дыхания и накоплением продуктов неполного окисления, в частности органических кислот. Необходимо отметить также, что процесс фотосинтеза тормозится и при возрастании концентрации кислорода в атмосфере до 25 %. Данное явление получило название «эффект Варбурга». Тормозящее влияние высоких концентраций кислорода на фотосинтез проявляется особенно резко при повышенной интенсивности света. Происходящее в растительных клетках индуцированное светом поглощение кислорода и выделение диоксида углерода с использованием в качестве субстрата промежуточных продуктов цикла Кальвина называется *фотодыханием*. Выделение диоксида углерода при фотодыхании может достигать 50 % от всего  $\text{CO}_2$ , усвоенного в процессе фотосинтеза. Фотодыхание представляет как бы короткозамкнутую цепь фотосинтеза, в которой образовавшаяся «восстановительная сила» используется не на восстановление диоксида углерода до углеводов, а для восстановления молекулярного кислорода, и не сопровождается окислительным фосфорилированием аденозиндифосфорной кислоты. Одна из концепций значения фотодыхания предполагает его защит-

ную роль. Сброс избыточной энергии позволяет предотвратить деструкцию фотосистем, избежать прекращения фотохимических процессов при высокой освещенности и недостатке диоксида углерода. Фотодыхание обеспечивает сбалансированность световой и темновой фаз фотосинтеза, их зависимость от потребности в продуктах фотосинтеза.

**Водород** является органогенным элементом, на долю которого приходится 6,5 % сухой массы растения. В растениях водород присутствует обычно либо в виде катиона ( $H^+$ ), либо в форме соединений с биогенными элементами (C, O, N, S). В последнем случае степень полярности связи «элемент–водород» обуславливает важнейшие свойства таких соединений; например, неполярная связь C–H сообщает гидрофобный, т. е. «водоотталкивающий» характер тем участкам молекул, в которых они находятся. Широко представлены в биомолекулах и полярные связи O–H, N–H, S–H, причем величина положительного заряда на атоме водорода придает спиртовой группе, аминогруппе или сульфгидрильной группе различную кислотность. Водород наряду с кислородом принимает активное участие в сопряженных биологических процессах гидролиза и синтеза, окисления и восстановления. Он входит в состав углеводов, липидов, нуклеиновых кислот, белков и других азотистых соединений. Наконец, водород – составляет часть воды, которая является одним из важнейших соединений, обладающих уникальными физико-химическими свойствами и биологическими функциями. Содержание его в углеводах, жирах и белках составляет соответственно 6,48; 12,13 и 7,00 %; вода содержит 11,11 % связанного водорода. Из 1000 г воды, поглощенной растениями, приблизительно 990 г испаряется, а 10 г задерживается в растении. Из них химически связывается около 1–2 г, а 8–9 г закрепляется осмотическим и коллоидно-химическим путями.

К числу кислот важнейших биоорганических соединений относятся фосфорная кислота в составе ДНК, РНК и АТФ,

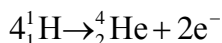
молочная, аскорбиновая, никотиновая, лимонная и многие другие кислоты; их физиологическая активность определяется концентрацией протонов  $[H^+]$ . Именно концентрация ионов водорода непосредственно влияет на прохождение в биологических средах окислительно-восстановительных реакций. К их числу относятся важные превращения, как, например, восстановление кислорода в процессе биологического окисления (дыхания) или ассимиляции молекулярного азота азотфиксирующими бактериями:



Катионам водорода свойственна высокая каталитическая активность. Катализ ионами водорода (кислотный катализ) важен, например, при гидролитическом распаде белков, липидов и углеводов. Говоря о роли водорода, нельзя не упомянуть и о значении водородных связей, образующихся в белках. Все макромолекулы белков и нуклеиновых кислот, а также клеточные мембраны могут сохранять свою структуру и функциональную активность только при наличии водородных связей с водным матриксом. Нельзя не отметить и тот факт, что конечные продукты дыхания – ионы  $H^+$  и  $HCO_3^-$  – являются обменным фондом, непрерывно образующимся в организме, на которые и обмениваются в эквивалентных количествах анионы и катионы почвенного раствора. Ионы водорода по своей подвижности значительно превосходят ионы других элементов. С этим связано активное участие водорода в обмене веществ в клетках, в процессе поступления анионов и катионов различных солей из питательной среды в растения. Растения воспринимают водород преимущественно в составе воды, катиона аммония и аниона фосфорной кислоты. Однако основным источником этого элемента для растений является вода. Подавляющая масса воды поступает в растения через корни, т.е. из почвы.



В заключение уместно вспомнить, что для всех живущих на Земле организмов источником существования служит энергия солнца. Не будем при этом забывать, что первооснова этой энергии – термоядерная реакция, протекающая с участием протонов водорода, который в виде плазмы составляет около половины массы Солнца:



**Азот.** Роль азота в жизни растений и в природе чрезвычайно велика. По биофильности (кларк концентрации элемента в живом веществе) этот элемент (160) занимает второе место после углерода (7800). Несмотря на то, что содержание азота в недрах Земли весьма не велико и составляет всего лишь 0,04 % от массы земной коры, в почвах наблюдается значительная концентрация этого элемента – в среднем 0,1 %. В живом веществе содержание азота по отношению к почве резко увеличивается. В среднем его содержится 1–3 % от массы сухого вещества растений. Азот составляет основную массу атмосферы – 78 %, т. е. над каждым метром поверхности Земли находится около 8 т азота, а общее количество этого элемента, находящегося над земной поверхностью, равно  $4 \cdot 10^{15}$  т. История азота атмосферы тесно связана с растениями, животными и почвой. Этот элемент входит в состав любой аминокислоты и, следовательно, в состав всех без исключения белков, являющихся важнейшей частью протоплазмы и компонентом любой мембраны – универсальной структурной единицы клетки. Белки находятся также в межфибриллярных полостях клеточных стенок. Азот служит строительным материалом органелл клетки. Он входит в состав нуклеиновых кислот, являющихся носителями наследственных свойств растительного организма. Азот – обязательный компонент хлорофилла, без которого немислим процесс фотосинтеза. Этот элемент положительно влияет на размеры и ультраструктуру хлоропластов, увеличивая количество гран (основ-

ные элементы внутренней структуры хлоропласта; представляют собой локальные, упорядоченно сгруппированные пачки тилакоидов – замкнутые уплощенные мембранные структуры хлоропластов); повышает содержание белков – переносчиков электронтранспортной цепи фотосинтеза, увеличивает интенсивность фотосинтеза и коэффициент полезного действия фотосинтетически активной радиации. Азот – составная часть ростовых веществ, алкалоидов и витаминов; участвует в образовании путресцина, спермидина, спермина, кадаверина и других полиаминов, которые влияют на структуру хроматина нуклеиновых кислот и рибосом, а также регулируют процессы деления клеток и обладают протекторными (защитными) свойствами. Наконец, этот элемент входит в состав ферментов – биологических катализаторов, под влиянием которых происходят все без исключения физиолого-биохимические процессы в растительном организме.

Азот поступает в растения в виде ионов аммония, нитрата и нитрита. Но в естественных условиях последний редко бывает источником питания, поскольку его содержание в почве незначительное. Аммоний поступает в растения в форме катиона по механизму унипорта или электрогенного антипорта при участии сопутствующего аниона. Поглощение нитрата корнями растений обусловлено соотношением скоростей одновременно протекающих притока и оттока аниона  $\text{NO}_3^-$ . Система поглощения нитрата вполне автономна и прямо не связана с его восстановлением. В последнее время в связи с развитием хемиосмотических и котранспортных концепций большое признание получила гипотеза обменного  $\text{NO}_3^-/\text{OH}^-$  – антипорта. В ее пользу свидетельствует факт быстрого подщелачивания среды при поглощении нитрата корнями, а также прямое сопряжение процесса редукции нитрата в растении с образованием гидроксильных ионов ( $\text{NO}_3^- + 6\text{H} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ ) и появление  $\text{OH}^-$ -градиента на плазмалемме. Кроме перечисленных минеральных форм азота растения

способны усваивать аминокислоты, амиды, полипептиды и другие водорастворимые азотсодержащие органические соединения. Использовать в качестве источника питания свободный азот высшие растения непосредственно не способны, поскольку они не в состоянии преодолеть силы сцепления атомов в его молекуле.

Эффективность использования растениями различных форм азота зависит от температуры и реакции среды. В слабокислой среде, при  $\text{pH}=5$ , лучше поглощаются нитрат-анионы. Наоборот, в нейтральной среде, при  $\text{pH}=7$ , преимущество имеют катионы аммония. Если в почвенном растворе присутствуют оба иона, при низких положительных температурах порядка  $+10^{\circ}\text{C}$   $\text{NH}_4^+$  поглощается сильнее, чем  $\text{NO}_3^-$ ; наибольшей величины поступление  $\text{NH}_4^+$  достигает при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ . Поглощение растениями  $\text{NO}_3^-$  также усиливается с увеличением температуры, опережает поглощение  $\text{NH}_4^+$  при  $23^{\circ}\text{C}$  и продолжает нарастать, достигая максимума при  $35^{\circ}\text{C}$ .

Из всех поступивших из почвы в растения соединений азота только аммоний метаболизируется непосредственно в корнях, превращаясь в азот аминокислот и амидов. Образование аминокислот путем присоединения аммиака к кетокислотам с участием соответствующих ферментов называется *прямым аминированием*. Азот в аминокислотах содержится в виде аминогруппы  $\text{NH}_2$ . С участием соответствующих ферментов аланин, аспарагиновая и глутаминовая аминокислоты могут передавать свои аминогруппы другим кетокислотам, в результате чего возникают новые аминокислоты. В этом случае идет *реакция переаминирования*, т.е. такой процесс, когда осуществляется перенос аминогруппы аминокислоты на кетокислоту и в результате образуются новые аминокислоты. Переаминирование особенно важно для синтеза белков, а также для процесса дезаминирования аминокислот, когда идет образование кетокислот и аммиака. Полученные при этом кетокислоты преимущественно служат для образования углеводов и липидов. Аммиак же идет

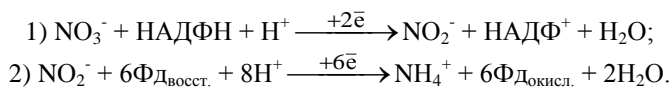
на образование аминокислот в результате прямого аминирования кетокислот, которые получаются из углеводов. Реакция переноса аминогруппы осуществляется с участием фермента аминотрансферазы.

Аммиак в свободном виде содержится в тканях растений в незначительных количествах. Накопление его, особенно при недостатке кетокислот – щавелевоуксусной, кетоглутаровой или фумаровой, являющихся продуктом неполного окисления углеводов, может привести к аммиачному отравлению растений. Однако растения способны связывать избыток свободного аммиака. Значительная часть его вступает во взаимодействие с ранее синтезированными аспарагиновой и глутаминовой аминокислотами с образованием соответствующих амидов – аспарагина и глутамина. Процесс образования амидов позволяет растениям избежать аммиачного отравления, создать резерв аммиака, который может быть использован ими в дальнейшем по мере необходимости. Кроме того, амиды играют важную роль в синтезе белков. Более простым способом связывания аммиака является образование аммонийных солей органических кислот. У растений с кислым клеточным соком (щавель, осоки, хвощи, бегония) содержание аммонийного азота в десятки раз превосходит количество амидного азота. Аммиак в растениях обезвреживается и при образовании мочевины. Исходным продуктом для синтеза мочевины служит аминокислота орнитин, которая, присоединяя аммиак и углекислоту, превращается в цитруллин. Последний, в свою очередь, присоединяет еще одну молекулу аммиака и образует аргинин. Аргинин под действием фермента аргиназы с участием воды расщепляется на орнитин и мочевину. Мочевина не токсична для растений, и после расщепления ферментом уреазой служит источником азота для синтетических процессов. Предотвращение нарушения обмена веществ, сохранение минерального азота для дальнейшего использования в процессах ассимиля-

ции возможно и путем непосредственного окисления избыточного количества аммония в растениях до нитратов.

Нитратный азот может накапливаться в растениях в значительных количествах, не причиняя им вреда. Поступившие в растения ионы  $\text{NO}_3^-$  запасаются либо в вакуолях, либо в цитоплазме. Вакуолярный фонд, составляющий большую часть нитратов в клетке, является запасным компартментом и медленно взаимодействует с цитоплазматическим активным фондом. Это связано с тем, что нитратредуктаза, определяющая восстановление нитратов, находится в клетке вне вакуоли.

Азот входит в состав органических соединений исключительно в восстановленной форме. Поэтому включение нитратов в обмен веществ начинается с их восстановления, которое может происходить как в корнях, так и в листьях. Относительная доля участия этих органов в редукции нитратов является видовым признаком. Превращение нитрата в аммиак осуществляется в две стадии: первая из которых катализируется нитратредуктазой, а вторая – нитритредуктазой:



Фермент нитратредуктаза локализован в цитозоле клеток корня и листа, где и протекает процесс восстановления нитратов до нитритов. Нитритредуктаза локализована в хлоропластах листьев или пропластидах корней. Донором электронов в листьях служит восстановленный ферредоксин (ФД), который образуется при функционировании на свету фотосистемы I (ФС I). В корнях  $\text{NO}_2^-$  восстанавливается в пропластидах с использованием НАДФН, образующегося в пентозофосфатном цикле дыхания.

Использование различных источников восстановителя приводит к существенной разнице в энергозатратах на превращение  $\text{NO}_3^-$  в  $\text{NH}_4^+$  в корнях и надземных органах расте-

ний. Если привести затраты к одному эквиваленту, то в листьях на восстановление 14 г азота нитрата расходуется 15 г глюкозы, а в корнях 60 г, т. е. в 4 раза больше. Такое преимущество перед корнями в энергетических расходах листья имеют лишь на свету.

Нитриты, образующиеся на первом этапе редукции нитратов, быстро усваиваются растительными клетками и не накапливаются, что связано с их высокой токсичностью и более высокой (в 5–20 раз) активностью нитритредуктазы по сравнению с нитратредуктазой. Поэтому в процессе восстановления нитратов до аммиака лимитирующей стадией является процесс редукции нитрата до нитрита.

Аммиак, поступивший в растение извне, образовавшийся при восстановлении нитратов или в процессе фиксации молекулярного азота, далее усваивается растениями в результате восстановительного аминирования кетокислот, поставляемых дыханием. Первичная ассимиляция аммиака происходит с участием таких ферментов, как глутаматдегидрогеназа, аспаратдегидрогеназа, глутаминсинтетаза, аланиндегидрогеназа, глициндегидрогеназа и карбомилфосфатсинтетаза. Включившись в аминокислоты и амиды, азот далее может переходить в другие углеродсодержащие вещества. Наиболее активно участвуют в метаболизации аммиака глутаминовая и аспарагиновая кислоты, их амиды, а также карбомилфосфат. Эти соединения образуют пул (англ. *pool* буквально общий котел) азотсодержащих веществ, из которых этот элемент может расходоваться на нужды растительного организма.

Азот для растений является лимитирующим элементом. В метаболизме он постоянно обновляется в составе конституционных и запасных веществ. Потребность в этом элементе растения испытывают с момента прорастания семян, образования корешка и ростка. Азот регулирует толщину клеточных стенок, продолжительность фаз клеточного деления и характер их дифференциации, а также жизненно важные физиоло-

го-биохимические процессы. В онтогенезе растительного организма содержание азота в вегетативной массе увеличивается до фазы цветения, а затем уменьшается за счет оттока в формирующиеся генеративные органы. Максимальное количество азота содержится в товарной части урожая, несколько меньше его в листьях, а минимум – в стеблях.

При недостатке азота тормозится рост, ослабляется образование боковых побегов и кущение у злаков, уменьшается площадь листьев, интенсивность наступления фаз развития увеличивается, растения «торопятся» зацвести и дать урожай в ущерб количеству и качеству. Все это приводит к сокращению периода вегетативного роста, снижению фотосинтетического потенциала растения и чистой продуктивности фотосинтеза. Одновременно при этом уменьшается масса корней, но соотношение корней и надземной части при этом может несколько возрастать. Одно из ранних проявлений азотного дефицита – бледно-зеленая окраска листьев нижнего яруса, вызванная ослаблением синтеза пигмента хлорофилла.

Недостаток азота приводит к накоплению углеводов, которые не могут быть использованы для синтеза аминокислот и других азотных соединений. В этом случае углеводы используются для синтеза антоцианов, поэтому листья краснеют. Длительное азотное голодание растений ведет к разрушению хлорофилла и серьезному нарушению энергетического обмена растительного организма. Растения слабее используют световую энергию, раньше наступает световое насыщение, а компенсационная точка достигается при более высокой интенсивности света. Интенсивность дыхания несколько возрастает, но уменьшаются сопряженность окисления с фосфорилированием и выработка аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Кроме того, при азотном голодании растений энергетические затраты на поддержание структуры протоплазмы значительно возрастают. У растений, испытывающих дефицит азота, увеличивается интенсивность транспирации, так

как в клетках уменьшается количество связывающих воду белков. В результате в клетках возрастает относительное количество воды, что и вызывает усиление транспирации. Свободные аминокислоты, входящие в состав клеточного сока, влияют на его осмотический потенциал, а значит и на поступление воды в клетку. Следовательно, обеспеченность растений азотом влияет на оводненность тканей. Все это приводит к снижению продуктивности.

Избыточное количество азота в почве также приводит к отрицательным последствиям, в частности, израстанию вегетативной массы, увеличению продолжительности вегетационного периода, снижению устойчивости растений к болезням и вредителям. Все это приводит к снижению урожая и ухудшению его качества.

Потребление азота растениями зависит от скорости разложения азотсодержащего органического вещества до усвояемых соединений. Разложение органического вещества на одной и той же почве протекает неодинаково. Оно зависит от влажности и температуры, физических свойств, реакции почвы и других условий.

Факторы внешней среды и агротехнические приемы оказывают значительное влияние на азотное питание растений. Например, в холодной почве усвоение азота из неё протекает слабо. Поэтому в районах с холодным климатом приходится применять повышенные дозы азотных удобрений.

Междурядная обработки почвы усиливают накопление нитратов, однако обильные осадки и орошение могут уменьшить их количество в корнеобитаемом слое вследствие вымывания в глубокие горизонты. При содержании почвы сада под дерном усиливается азотное голодание плодовых деревьев. Наличие в севообороте люпина и других бобовых трав, известкование кислых почв уменьшают недостаток азота. Это происходит потому, что бобовые благодаря клубеньковым бактериям способны усваивать азот из воздуха, а нейтрализа-



ция почвенной кислотности при известковании способствует мобилизации почвенного азота и поглощению азота воздуха свободноживущими микроорганизмами. В то же время захивание большого количества растительных остатков зерновых или других небобовых культур, а также внесение в почву соломы или опилок усиливает недостаток азота для растений.

Надо иметь в виду, что растения иногда могут испытывать недостаток в азоте и при внесении навоза и азотных удобрений. Интересный случай азотного голодания и одновременно вредного действия хлора на картофель был обнаружен в агрофирме "Белая дача" на хорошо окультуренной супесчаной почве. Весной под картофель было внесено в расчете на 1 га 50 т свиного навоза, 1 ц аммонийной селитры и по 2 ц суперфосфата и калийной соли. Несмотря на внесение большого количества удобрений и полив, растения были ослаблены и имели признаки азотного голодания. Анализ, проведенный в период усиленного клубнеобразования (вторая половина августа), не обнаружил в соке черешков нитратного азота, тогда как содержание в нем хлора было много -5,5 г на 1 кг сока. Причиной такого явления оказались опилки, применявшиеся как подстилка для свиней и повышенная кислотность свиного навоза. Внесение опилок с навозом вызвало обильное размножение микроорганизмов, которые для построения своей протоплазмы использовали доступный азот почвы. К тому же имело место избыточное поступление в растения хлора, которым богат свиной навоз.

*Визуальные признаки недостатка азота для растений.* Недостаток азота сказывается в первую очередь на росте растений: листья, стебли и плоды имеют меньшие размеры, а листья становятся бледно-зелеными или даже желтоватыми. При длительном остром недостатке азота бледно-зеленая окраска листьев приобретает различные тона желтого, оранжевого и красного цвета в зависимости от вида растений, листья высыхают и преждевременно опадают. Поскольку у листа

самая старая часть верхушка, то пожелтение начинается с нее. Оно распространяется по центральной жилке. У растений испытывающих недостаток азота изменяется внешний вид: листья становятся мелкими, узкими, суховатыми, стоят к стеблю под острым углом, позже из желтых становятся бурыми, отмирают, опадают. Стебель грубеет, кущение и ветвление слабое. Развивается очень мало цветков и семян.

Необходимо различать посветление и пожелтение листьев вызванных другими причинами, например недостатком влаги (недостаток азота не сопровождается увяданием листьев в дневные часы), железа или других элементов питания, поражением болезнями или вредителями, в результате естественного старения. Однако, в случае азотного голодания признаки хлороза появляются сначала на более старых листьях (что объясняется перемещением азота из них в растущие органы), а затем и на более молодых, тогда как при недостатке железа первыми желтеют молодые верхние листья. При азотном голодании хлороз листьев начинается с их жилок и прилегающих к ним тканей, тогда как при естественном старении вначале желтеют ткани между жилками, а сами они и прилегающие к ним ткани еще некоторое время остаются зелеными. В большинстве случаев для острого недостатка азота характерны преждевременное опадание листьев, ускоренное созревание, очень низкие урожаи.

При избыточном питании азотом растения образуют чрезмерно большую вегетативную массу в ущерб цветению, плодовые деревья бурно растут, начало плодоношения отодвигается.

Растения, особенно чувствительные к недостатку какого-либо элемента питания, наиболее рано и отчетливо реагирующие на этот недостаток изменением внешнего вида и появлением типичных признаков голодания, называют растениями-индикаторами. Растениям-индикаторам на недостаток азота являются - картофель, капуста белокочанная, кукуруза,

яблоня, слива, черная смородина и некоторые сорные растения, например щирица.

## 2.2 Зольные макроэлементы

**Фосфор** так же, как и азот, относится к наиболее дефицитным элементам. Его биофильность (0,75) приближается к биофильности серы (1,00). Несмотря на малое содержание в земной коре и в почве, его роль на Земле чрезвычайно велика. Без фосфора нет жизни. Фосфор входит в состав известной агрохимической триады – «азот, фосфор, калий». Содержание этого элемента в растениях колеблется в пределах 0,2–1,3 % от массы сухого вещества.

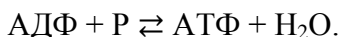
Фосфор поглощается корнями в виде окисленных соединений, главным образом остатка ортофосфорной кислоты –  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Ион  $\text{PO}_4^{3-}$  не имеет практического значения в питании растений, т.к. при величине рН, при которой развивается корневая система, его почти нет в почвенном растворе. В связи с этим источником фосфорного питания растений могут быть соли как ортофосфорной, так и пиррофосфорной кислоты. Среди солей ортофосфорной кислоты на первом месте стоят кальций-фосфаты, затем калий-фосфаты и магний-фосфаты. Для риса и других растений, принадлежащих к группе гигрофитов, наиболее существенным источником фосфорного питания служат железофосфаты. Кроме того, растения могут использовать и органические фосфаты – сахарофосфаты, фитин. Но доступность растениям этих соединений невелика и зависит от скорости их гидролиза в почве до поступления в растение. Последняя в значительной степени зависит от интенсивности выделения корнями растений фермента фосфатазы, осуществляющего непосредственное отщепление фосфорной кислоты от органических соединений.

Находящиеся в почвенном растворе фосфат-ионы благодаря диффузии и обменной адсорбции попадают в свободное

пространство корня и проникают через клеточные стенки до плазмалеммы. Близ плазмалеммы они соединяются со специфическими для них носителями и проникают через мембрану в цитоплазму. Радиальное передвижение фосфат-иона в зоне поглощения корня до ксилемы происходит по симпласту, причем его концентрация в клетках корня в десятки-сотни раз превышает концентрацию в почвенном растворе. Транспорт по ксилеме осуществляется в основном или полностью в форме неорганического фосфата; в том же виде он достигает листьев и зон роста. Фосфор легко перераспределяется между органами; из клеток листьев он поступает в ситовидные трубки и по флоэме транспортируется в другие части растения, особенно в конусы нарастания и в развивающиеся плоды. При всех превращениях в растительном организме фосфор сохраняет степень окисленности. Собственно фосфорный обмен сводится лишь к присоединению или переносу остатка фосфорной кислоты, т. е. к *фосфорилированию* (присоединение остатка фосфорной кислоты к какому-либо органическому соединению с образованием эфирной связи) или *трансфосфорилированию* (процесс, при котором остаток фосфорной кислоты, включенный в состав одного органического вещества, переносится на другое органическое вещество).

В растениях фосфор находится в органических и минеральных соединениях. Небольшое количество этого элемента присутствует в клеточном соке в ионной форме. Минеральные соединения фосфора в основном представлены солями калия, кальция и магния. Они являются запасными фосфорсодержащими веществами и используются по мере надобности растительному организму на построение органических соединений. К важнейшим фосфорорганическим соединениям в растениях относятся нуклеиновые кислоты, нуклеотиды, сахарофосфаты, фосфатиды, фосфопротеиды, фосфолипиды и фитин.

Роль фосфора в метаболизме растений разнообразна и чрезвычайно велика. Нуклеопротеиды участвуют в построении клеточных ядер. Фосфатиды контролируют проникновение и обмен веществ в клетках. Аденозинтрифосфорная кислота принимает участие в переносе, накоплении и трансформации химической энергии, необходимой для метаболических превращений. АТФ состоит из пуринового основания аденина, углевода рибозы и трех «остатков» фосфорной кислоты. В энергетическом обмене постоянно происходят превращения АДФ в АТФ и обратно по схеме:



Присоединяя фосфат и превращаясь в АТФ, аденозиндифосфорная кислота обогащается энергией. Переход АТФ в АДФ, наоборот, сопровождается выделением запасенной энергии. В разнообразных реакциях передачи энергии важная роль принадлежит и другой группе фосфорсодержащих соединений – ацилфосфатам. К ним относятся ацетилфосфат и 1,3-дифосфоглицериновая кислота. Из ацетилфосфата в растении синтезируется АТФ, а 1,3-дифосфоглицериновая кислота может передавать свою богатую энергией фосфатную группу АДФ, переводя последнюю в АТФ. Биологическая роль нуклеиновых кислот состоит в хранении, реализации и передаче генетической информации. Входя в состав витаминов, гормонов и коферментов (НАД, НАДФ, ФАД, КоА), фосфорные соединения выступают в качестве регулятора интенсивности биохимических процессов в растениях. Фосфорсодержащие коферменты принимают участие в различных метаболических реакциях. Никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФ), входя в состав различных дегидрогеназ, активировывает водород (электрон) дыхательного субстрата и передает его акцептору. Передачу электронов по цепи в процессе окисления дыхательного субстрата осуществляют ферменты флавопротеиновой природы. Их коферментами являются

флавиноклеотиды (ФАД), содержащие фосфатную группу. Далеко не полный ряд перечисленных процессов, в которых задействован фосфор, свидетельствует о его исключительной роли в обмене веществ растения.

Большая часть фосфора находится в репродуктивных органах и молодых интенсивно растущих частях растений. Фосфор ускоряет формирование корневой системы растений, она сильнее ветвится и глубже проникает в почву. Основное количество фосфора растения потребляют в первые фазы роста и развития, создавая его определенные запасы. В дальнейшем он легко реутилизируется. Хорошая обеспеченность растений фосфором способствует более экономному расходованию ими воды и повышению засухоустойчивости. Фосфор, улучшая углеводный обмен, способствует увеличению содержания сахаров в узлах кущения злаков и тканях многолетних трав, в результате чего повышается их морозоустойчивость. Этот элемент также повышает устойчивость растений к болезням и вредителям. Оптимальное питание растений фосфором стимулирует процессы оплодотворения цветков, образования завязей и созревания плодов, а также ускоряет развитие растений, повышает урожай и его качество. Однако избыток этого элемента приводит к чрезмерно быстрому развитию растений и раннему созреванию плодов, в результате чего их урожай снижается.

Признаки визуального недостатка фосфора – задерживается рост надземных органов и формирование плодов, т. к. нарушаются дыхание и фотосинтез, образуются более мелкие листья, молодые листья становятся сине-зелеными, а старые начинают желтеть от краев к центру, появляются небольшие некротические пятна. Постепенно листья засыхают. Как и при недостатке азота, корни сначала растут в длину быстрее, потом их рост замедляется, и они буреют. Из-за торможения гликолиза и цикла Кребса в клетках корней образуется меньше аденозинтрифосфорной кислоты и кетокислот, являющихся ак-

цепторами аммиака, поэтому уменьшается поглощение растениями азота. В результате снижается синтез аминокислот и белков, что вызывает торможение роста. Уменьшение количества кетокислот тормозит и темновое поглощение диоксида углерода корнями, т. к. кетокислоты являются его акцепторами. Недостаток фосфора снижает интенсивность фотосинтеза сильнее, чем недостаток других элементов минерального питания. При недостатке фосфора наблюдается аномальный круговорот сахаров в растении: возникающие в процессе фотосинтеза углеводы сначала транспортируются в корень, а потом возвращаются обратно в лист, т. к. без фосфора в корнях не происходит гликолиз. Фосфорная недостаточность у растений особенно остро проявляется при холодной дождливой погоде.

Оптимальное фосфорное питание способствует улучшению развития корневой системы – она сильнее ветвится и глубже проникает в почву. Это улучшает снабжение растений питательными веществами и влагой. При внесении фосфорных удобрений улучшается поглощение корнями минеральных солей, и активизируются процессы роста растений. Значительная часть фосфора находится в растениях в минеральной форме. Минеральный фосфор растений является запасным веществом, резервом для синтеза фосфорсодержащих органических соединений; он повышает буферность клеточного сока, поддерживает тургор клетки и другие, жизненно важные процессы в растениях.

Фосфор в растениях распределен неравномерно. Наиболее богаты им зерно и плоды. Поэтому недостаток его отрицательно сказывается на образовании цветков и плодов, вызывая снижение урожая и ухудшение качества продукции. У зерновых культур содержание его в семенах в 5-8 раз выше, чем в соломе. Много фосфора в семенах бобовых и масличных культур. Листья богаче фосфором, чем стебли и корни.

Содержание фосфора в урожае различных сельскохозяйственных культур (% к общей массе) следующее: в зерне зла-

ковых – 0,85, в соломе – 0,2–0,35, в зерне кукурузы – 0,57, в стеблях – 0,3, в семенах льна – 1,35, в соломе – 0,42.

Фосфор играет большую роль в снижении вредного действия подвижных форм алюминия на кислых дерново-подзолистых почвах. Он связывает алюминий почвы, фиксирует его в корневой системе. Благодаря этому улучшается углеродный, азотистый и фосфорный обмен в растениях.

Недостаток фосфора сильно задерживает рост и развитие растений. Цветение и созревание запаздывают, а количество цветов и плодов значительно уменьшается. Листья имеют темно-зеленую окраску с красновато-фиолетовым или лиловым оттенком. У некоторых растений при этом наблюдается отмирание тканей на краях нижних листьев с резко выраженной границей.

**Калий** является столь же незаменимым элементом в жизни растений, как азот и фосфор, причем из всех катионов калий необходим растениям в наибольшем количестве. Содержание этого элемента в растениях колеблется в пределах 0,5–3,5 % сухой массы. Калий поглощается корнями в форме катиона  $K^+$  и остается в растении как свободный заряженный ион, образуя лишь слабые связи с протоплазмой. Примерно 79 % этого элемента в виде ионов находится в клеточном соке, 20 % – в цитоплазме и лишь 1 % — в необменно-поглощенном состоянии коллоидами клетки. В тканях растений образуется особый класс циклических пептидов – дипсипептиды, которые способствуют проницаемости клеточных мембран для калия. С дипсипептидом калий может комплексоваться, легко преодолевать мембранный барьер и поступать в клетку против градиента концентрации. Этим объясняется превышение содержания калия в растениях над его количеством в почвенном растворе.

А.И. Перельман (1972), используя показатели биофильности – отношение среднего содержания элемента в живом веществе к среднему содержанию его в литосфере, объединил все химические элементы в так называемый ряд биофильно-



сти: N – 106; S – 1; B – 0,83; P – 0,75; Ca – 0,17; K – 0,12; Mo – 0,09; Mg – 0,02; Co – 0,01; Zn – 0,006; Cu – 0,004; Fe – 0,002. Согласно предложенной им классификации, первые места в этом ряду, как биофильные занимают азот, сера, бор, фосфор и кальций. Калий наряду с такими элементами, как молибден, магний, кобальт, цинк, медь и железо, относится к группе среднего и интенсивного биологического накопления. По мнению В.Б.Ильина (1982), суждение о биофильности химических элементов более верно при сопоставлении их концентраций в растительной ткани. В этом случае последовательное, в порядке убывания, расположение концентраций образует следующий ряд биофильности элементов: калий – азот – кальций – магний – фосфор.

Источником калия для растений являются, прежде всего, водорастворимые и обменно-поглощенные формы элемента. В растительных клетках калий высокоподвижен и легко реутилизруется. В растениях этот элемент в основном сосредоточен в молодых растущих тканях, характеризующихся высоким уровнем обмена веществ: меристемах, камбии, молодых листьях, побегах, почках. Передвижению калия из старых листьев в молодые способствует натрий, который может замещать его в тканях растений, завершивших свой рост.

Калиевые насосы – главный механизм устьичных движений. Устьица открываются и закрываются при изменении тургора, вызванного интенсивным транспортом ионов калия между замыкающими клетками устьиц и примыкающими к ним клетками эпидермиса. Когда устьица открыты, замыкающие клетки содержат больше ионов калия.

Величины корневого давления и осмотического потенциала ксилемного сока зависят от концентрации ионов калия. Следовательно, для поступления воды растению нужно поглотить значительное количество калия.

Калий играет в клетке регуляторную роль, изменяя конформацию белковых молекул в мембране и белков-

ферментов. Он служит основным противоионом для нейтрализации отрицательных зарядов неорганических и органических анионов. Именно присутствие калия в значительной степени определяет коллоидно-химические свойства цитоплазмы, что существенно влияет на все физиолого-биохимические процессы, происходящие в клетке. Он способствует поддержанию состояния гидратации коллоидов цитоплазмы, регулируя ее водоудерживающую способность. Калий стимулирует процесс фотосинтеза, усиливая отток углеводов из мест их образования к местам отложения и превращения моносахаров в ди- и полисахариды. Не входя непосредственно в состав ферментов, этот элемент активизирует их работу. Калий необходим для включения фосфора в органические соединения, реакций переноса фосфорных групп, синтеза белков и полисахаридов. Он участвует в синтезе рибофлавина, стимулирует ряд ферментов цикла Кребса. Многие ферменты, участвующие в синтезе белка, так же требуют его присутствия. Калий способствует лучшему использованию железа при синтезе хлорофилла, снижает транспирацию, тем самым поддерживая тургорное состояние клеток. Он влияет на образование клеточных оболочек, в результате чего повышается прочность стеблей и их устойчивость к полеганию. При достаточном обеспечении калием у растений повышается устойчивость к болезням и вредителям. Этот элемент является стабилизатором урожая. В тех регионах, где метеорологические условия подвержены значительным изменениям по годам, обильное удобрение калием способствует меньшей зависимости урожая от погоды.

Критический период в потребности калия приходится на ранние стадии роста и развития растений. Наибольшее же его количество поглощается в период интенсивного нарастания вегетативной массы. Калий присутствует в почве в больших количествах, однако, получение высоких урожаев невозможно без дополнительного внесения калийных удобрений.

При недостатке калия резко снижается содержание макроэргических соединений, подавляется синтез сахарозы и ее транспорт по флоэме, замедляется синтез белка. Последнее приводит к торможению роста побегов и к накоплению аммиачного азота в листьях, что может быть причиной аммиачного отравления. При дефиците калия снижается функционирование камбия, нарушаются процессы деления и растяжения клеток, а также развития сосудистых тканей и уменьшается толщина клеточных оболочек у эпидермиса. Недостаток калия снижает интенсивность фотосинтеза из-за уменьшения скорости оттока ассимилятов из листьев. При исключении калия из питательной смеси в хлоропластах не образуются тилакоиды, приостанавливается рост растений, и они погибают.

Избыток калия в почве препятствует поглощению растениями ионов кальция и магния.

Калий повышает активность фотосинтеза, усиливая образование сахаров в листьях и их передвижение в другие органы растения. Под влиянием калия в растения поступает больше азота (особенно при оптимальном азотном питании), и образуется больше белков. Задерживается синтез белка и накапливается небелковый азот при недостатке калия. Калийное голодание усиливает распад белка, понижает устойчивость растений к грибным заболеваниям (зерновые поражаются мучнистой росой).

Различные сельскохозяйственные растения потребляют неодинаковое количество калия. В отличие от азота и фосфора, калия содержится больше в вегетативных органах растений, чем в репродуктивных.

*Визуальные признаки калийного дефицита растений.* Чаще всего наблюдается калийное голодание растений при возделывании на песчаных, супесчаных, торфянистых и пойменных почвах.

Признаки недостатка калия у растений обычно проявляются в середине их вегетативного, роста. При недостатке калия наблюдается замедление роста, окраска листьев голубовато-зеленая, тусклая, часто с бронзовым оттенком (пожелтение, побурение и отмирание их краев и верхушек). Наблюдается пожелтение, а в дальнейшем побурение и отмирание кончиков и краев листьев (краевой «ожог» листьев); развивается бурая пятнистость особенно ближе к краям, морщинистость. Края листьев закручиваются, наблюдается. При этом жилки кажутся погруженными в ткань листа. Стебель тонкий, рыхлый, полегающий. Недостаток калия вызывает обычно задержку роста, а также развития бутонов или зачаточных соцветий.

Растения-индикаторы на калий: картофель, свекла, капуста, фасоль, крыжовник, красная смородина, яблоня.

**Кремний** необходим для роста и развития растений. Среднее содержание его в растениях составляет 0,5 % и изменяется в диапазоне от 0,2 до 20 % сухой массы. Растения поглощают этот элемент в виде иона силиката и в форме монокремниевой кислоты. Поступивший в растения кремний в форме монокремниевой кислоты аккумулируется и полимеризуется либо в эпидермальных тканях, образуя двойной кутикулярный слой, либо трансформируется в различные виды фитолитов. Кремний используется растениями для построения клеточных стенок, формирования прочных тканей и скелета. Особенно много его в клеточных стенках. Поглощение кремния растениями селективно и не зависит от транспирационного тока, но связано с аэробным дыханием и процессами гликолиза в корнях. В растениях этот элемент присутствует в трех формах: ионной, коллоидной, труднорастворимой. При этом на долю труднорастворимого кремния приходится 90 % от общего его количества в растении. Содержание ионного кремния в зависимости от культуры колеблется от 0,5 до 8 %. Коллоидная кремниевая кислота в растении может составлять до 2 % массы сухого ве-

щества. У ряда растений этот элемент находится в виде биогенного опала.

Кремнию принадлежит важная роль в обмене веществ. Наряду с фосфором он является основой биосинтеза макроэргических соединений. Кремний входит в состав макроэргических силикатофосфатов, что обуславливает большую эффективность биоэнергетики кремнефильных растений. Этот элемент может входить в состав нуклеотидов и тем самым образовывать в скелете нуклеиновых кислот сахаросиликатные участки, придавая им повышенную прочность. В растениях функционирует специфический фермент силикатаза, осуществляющий включение неорганического кремния в органические соединения. Кремний влияет на активность нитратредуктазы, пероксидазы, инвертазы и фосфатазы.

Оптимизация кремниевого питания растений приводит к увеличению массы корней, их объема, общей адсорбирующей и активно поглощающей поверхности. Кремний стимулирует дыхание корней, в результате чего создаются благоприятные условия для поглощения растениями элементов минерального питания из почвы. Под его воздействием у растений увеличивается количество вторичных корешков, что создает благоприятные условия для поглощения воды и элементов минерального питания. Кремний является одним из основных компонентов коронарных клеток корневого чехлика. Он способствует реализации функций корневого чехлика: а) предохранение растущей зоны, в первую очередь апикальной меристемы, от повреждения при соприкосновении с почвой; б) облегчение продвижения кончика корня в почве; в) восприятие геотропического стимула, обеспечивающее правильную ориентацию корней в пространстве.

Хорошая обеспеченность растений кремнием приводит к увеличению площади листьев и создает благоприятные условия для биосинтеза необходимого количества фотосинтетических пигментов. У таких растений эффективнее работают светособирающие комплексы, расположенные в тилакоидах

хлоропластов, что приводит к усилению интенсивности фотосинтеза. Кремний влияет на механическую прочность тканей, что препятствует полеганию растений и способствует выпрямлению листьев. Вследствие этого растения и отдельные листья не затевают друг друга, снижается их конкуренция за свет и возрастает продуктивность фотосинтеза. Таким образом, существует связь между обеспеченностью растений кремнием и его фотосинтетической деятельностью.

Кремний повышает устойчивость растений к полеганию и засолению, частично нейтрализует токсическое действие тяжелых металлов, повышает доступность фосфатов почвы и удобрений. Под воздействием этого элемента повышается стойкость растений к болезням и повреждению насекомыми. Кремний, локализуясь под кутикулой в виде тонкого слоя кремний-целлюлозной мембраны, предохраняет растение от излишнего испарения, тем самым снижает интенсивность транспирации. Кроме того, усвоение кремния сопряжено с поглощением натрия и калия. Поэтому в условиях почвенного засоления растения способны накапливать повышенные количества кремния, что, в свою очередь, увеличивает устойчивость их к засолению.

*Визуальные признаки дефицита кремния растений.* Недостаток кремния задерживает рост растений и повышает их восприимчивость к болезням и вредителям. Исключение его из питательной среды в период репродуктивной стадии развития вызывает уменьшение урожая и ухудшение качества продукции. При отсутствии в питательной среде кремния нарушается ультраструктура и функции клеточных органелл, что приводит к гибели растения.

## 2.3 Мезоэлементы

**Сера.** Содержание серы в растениях составляет 0,005–1 % сухой массы. В растения она поступает через корни в форме иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , а также поглощается листьями из атмосферы в виде  $\text{SO}_2$ . Трансмембранный перенос сульфата осуществляется в котранспорте с ионом  $\text{H}^+$  или в обмен на ионы  $\text{HCO}_3^-$ . Источником серы для питания растений являются сульфаты кальция, магния, калия, а на солонцах и сульфаты натрия. В растениях этот элемент содержится в окисленной и восстановленной формах. Содержание и соотношение этих форм в растениях зависят как от активности процессов редукции и ассимиляции сульфата, так и от концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$  в питательной среде. Окисленная форма серы – исходный продукт для синтеза белков. Она же является и конечным продуктом при их распаде. В молодых активно растущих органах растений, где преобладают синтетические процессы, сера находится преимущественно в восстановленной форме – в составе сульфгидрильных групп и дисульфидных связей. По мере завершения онтогенеза растений, когда начинают преобладать процессы гидролиза над синтезом, в них возрастает количество окисленных соединений серы.

Сера является составной частью трех важнейших аминокислот – цистина, цистеина и метионина, которые могут находиться в растениях как в свободном виде, так и в составе белков. Протеин хлоропластов и цитоплазмы богат серой, что определяет ее непосредственное участие в фотосинтезе. Входя в состав биотина, тиамин, коэнзима А, глутатиона и других коферментов, сера принимает участие в аэробной фазе дыхания и синтезе жиров. Серосодержащая пара цистинцистеин, а также присутствующий в любой клетке олигопептид-глутатион, имеющий группу  $\text{SH}$ , участвуют в окислительно-восстановительных процессах, происходящих в растительном организме. Коферменты НАД, НАДФ, ФАД, присоединяясь через сульфгидрильную группу к белкам, выпол-

няющим роль ферментов, участвуют в процессах, связанных с отщеплением и передачей ионов водорода. Через тиофильную связь (C~S~C) в коферменте тиаминпирофосфате сера усиливает процесс дыхания. Входя в состав ферредоксинов, этот элемент контролирует обмен негеминового железа. Наконец, сера в виде аниона  $\text{SO}_4^{2-}$  участвует в общих процессах ионного равновесия в клетках растений. Эти редокс-системы могут связывать или освобождать атомы водорода в зависимости от преобладающих условий в клетке.

Недостаточное снабжение растений серой тормозит синтез серосодержащих аминокислот и белков, снижает фотосинтез и подавляет рост растений, особенно надземных органов. При серном голодании у растений нарушается формирование хлоропластов и возможен их распад. Внешнее проявление серного голодания напоминает недостаток азота: листья растений становятся светло-зелеными, а позднее желтыми, частично с красным оттенком. Однако, если недостаток азота сначала проявляется на старых листьях, то признаки серного голодания – на молодых; стебли становятся тонкими, одревесневшими, жесткими и хрупкими. Это показывает, что отток серы из более старых листьев не может компенсировать недостаточное снабжение ею растений через корни. Поскольку сера входит в состав витамина  $\text{B}_1$  (тиамина), сильно влияющего на рост корней, то при ее недостатке быстро снижается интенсивность роста корней.

Содержание серы: в зерне озимой пшеницы – 0,02 %, гороха – 0,08, в клубнях картофеля – 0,06, в соломе пшеницы – 0,11, гороха – 0,27, ботве картофеля – 0,13 % к воздушно-сухому веществу. Потребность в сере различных растений неодинакова. Серофильными культурами являются бобовые растения, подсолнечник, горчица, капуста, и другие крестоцветные.

*Визуальные признаки серного голодания.* При недостатке серы образуются мелкие, со светлой желтоватой окраской ли-



стья на вытянутых стеблях, ухудшаются рост и развитие растений. У плодовых культур листья и черешки становятся деревянистыми. В отличие от азотного голодания при серном голодании желтеют верхние листья растения и не опадают, хотя имеют бледную окраску. Недостаток этого элемента проявляется в замедлении роста стеблей в толщину. Симптомы недостатка серы развиваются обычно медленно. Нижние листья их становятся желтовато-зелеными, а стебли – твердыми и деревянистыми. Корневая система растений, страдающих от недостатка серы, развита хорошо в длину и сильно ветвится, но диаметр корней и стеблей очень мал. При недостатке серы стебли томатов приобретают способность удлиняться, чего никогда не наблюдается при недостатке азота, фосфора или калия. У растений, страдающих от недостатка серы, увеличивается только длина деревянистых и твердых стеблей, но не диаметр. Растение содержит большое количество углеводов, а иногда и азота. Листья остаются маленькими, особенно более молодые, загнутые вниз, бледно-зеленые до желтизны. В отличие от симптомов недостатка азота желтизна менее всего появляется на молодых листьях. Края их зазубрены. В листьях страдающих от недостатка серы растений содержится 0,05 % серы на сухое вещество, а здоровых – 0,6–0,7 %. Сульфаты способствуют развитию клубеньков в особенности у люцерны. У растений, страдающих от недостатка серы, замедляется синтез белков, а также слабо развиваются клубеньки, снижена интенсивность фиксации молекулярного азота. Содержание белков у растений с признаками голодания обычно низкое.

**Кальций.** Содержание кальция в растениях составляет 0,05–0,5 % в расчете на сухую массу. В растениях этот элемент находится как в свободном, так и в адсорбированном

состоянии в виде различных солей, которые сосредотачиваются в вакуолях или в клеточных стенках в форме фосфатов кальция, карбонатов и особенно оксалата кальция. Источником для питания растений служат карбонаты, сульфаты, хлориды, нитраты и другие неорганические соли кальция, а также гумат кальция. Поступает он в растение в виде катиона  $\text{Ca}^{2+}$  с транспирационным потоком. Этот элемент необходим растению уже в фазе прорастания семян. Роль кальция в развитии растения многосторонняя. Он входит в состав ядра, митохондрий, рибосом, пластид, цитоплазмы, клеточной стенки и других органоидов и включений клетки и необходим для поддержания их структуры. Кальций входит в состав мембран, соединяя отрицательно заряженные «головки» фосфо- и гликолипидных молекул с отрицательно заряженными радикалами белковых глобул. Так, кальций стабилизирует структуру мембран, поэтому его присутствие необходимо для их нормального функционирования.

При выращивании растений в среде с недостатком кальция увеличивается проницаемость мембран, и они перестают быть барьером, препятствующим свободной диффузии ионов. Кальций является также составной частью пектиновых веществ, соединяющих стенки клеток друг с другом, без него не образуется плазмалемма. Кальций усиливает обмен веществ, играет важную роль в фотосинтезе и передвижении углеводов, в процессах усвоения азота растениями, ускоряет распад запасных белков семени при прорастании. Он регулирует кислотно-щелочное равновесие в клетке, изменяет коллоидное состояние цитоплазмы, увеличивая вязкость и снижая оводненность. Кальций принимает участие в поддержании структуры хромосом, являясь связующим звеном между ДНК и белком. Будучи вторичным мессенджером, кальций участвует в передаче сигнала, полученного клеткой, к геному. В результате активируются многие ферменты – дегидрогеназы, амилазы, фосфатазы, киназы, липазы. Его действие основано на

участии в образовании четвертичной структуры белка, создании мостиков в фермент-субстратных комплексах, влиянии на состояние аллостерических центров. Регулирующее влияние кальция на обмен веществ зависит также от его взаимодействия с кальциевым внутриклеточным рецептором – белком кальмодулином. Комплекс кальций-кальмодулин активирует протеинкиназы, транспортную Са-АТФ-азу, АТФ-азу актомиозина, фосфодиэстеразу и другие ферментные системы клетки.

С участием кальцийсодержащего фермента – кальмодулина регулируется концентрация внутриклеточного кальция. Кроме того, комплекс Са-кальмодулин контролирует сборку микротрубочек ахроматинового веретена, образование цитоскелета клетки и формирование клеточной стенки. Влиянием ионов кальция на сборку-разборку элементов цитоскелета объясняется его необходимостью для нормального течения митоза. Кальций участвует в слиянии везикул аппарата Гольджи при формировании фрагмопласта (характерная фигура [структур] в экваториальной плоскости делящейся клетки, образуемая остатками соединительных тканей митотического веретена между двумя ядрами в телофазе митоза. Является основой формирования клеточной стенки между дочерними клетками) и новой клеточной стенки. За кальцием признают функцию обезвреживания в растениях щавелевой кислоты. Велика роль этого элемента как антагониста других катионов. Задерживая избыточное поступление в клетку одних элементов, он в то же время стимулирует поглощение других.

Кальцию принадлежит важная роль в восстановлении и поддержании уравновешенности почвенного раствора, чем обеспечивается нормальное поступление элементов минерального питания в корневую систему. При недостатке кальция, в первую очередь, страдают молодые меристематические ткани и корневая система растения. У делящихся клеток не образуются новые клеточные стенки и в результате возника-

ют многоядерные клетки. Недостаток кальция приводит к набуханию пектиновых веществ, что вызывает ослизнение клеточных стенок и разрушение клеток. В результате корни, листья и отдельные участки стебля загнивают и отмирают. У растений, испытывающих кальциевое голодание, снижается устойчивость к неблагоприятным условиям внешней среды. Недостаток этого элемента при возделывании сельскохозяйственных культур чаще может наблюдаться на солонцеватых почвах и почвах легкого гранулометрического состава.

Недостаток кальция сказывается на развитии корневой системы. На корнях перестают образовываться корневые волоски, через которые в растение из почвы поступает основная масса питательных веществ и воды. Наружные клетки корня разрушаются. Этот симптом может появляться как при недостатке кальция, так и при преобладании в питательном растворе одновалентных катионов -  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , что приводит к нарушению физиологической уравновешенности питательного раствора. Важно отметить, что наличие в почве высокой концентрации катионов  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  препятствует поступлению кальция в растение, что объясняется антагонизмом одновалентных катионов. Поэтому наличие в почвенном растворе нитратного азота ( $NO_3$ ) усиливает, а аммонийного ( $NH_4$ ) снижает поступление кальция в ткани растений. В результате внесения извести и гипса на кислых песчаных и супесчаных почвах, а также на солонцах улучшаются не только физико-химические свойства почвы в результате нейтрализации избыточной кислотности или щелочности, но и питание растений кальцием. Это особенно важно учитывать при возделывании культур, выносящих с урожаем большое количество этого элемента.

Кальций оказывает положительное действие и на рост надземных органов растений. Определенную роль он играет в процессе фотосинтеза. Кальций также оказывает положительное

влияние на передвижение углеводов и превращение азотистых веществ, ускоряет расход запасных белков семени при прорастании. Одной из важных функций этого элемента является его влияние на физико-химическое состояние протоплазмы – ее вязкость, проницаемость и другие свойства, от которых зависит нормальное протекание биохимических процессов в растениях.

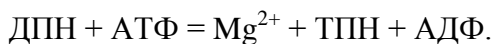
*Визуальные признаки кальциевого голодания растений.*

В первую очередь недостаток кальция отражается на развитии самых молодых органов. Первые признаки недостатка кальция проявляются в побелении верхушечной почки и молодых листьев, кончики которых загибаются книзу, а края закручиваются кверху. На этих листьях появляются пятна из отмерших тканей. У некоторых культур наблюдается особая хрупкость верхней части стебля черешков молодых листьев. При его недостатке появляется хлоротичная пятнистость листьев (мраморность) и по краям образуются белые полосы. Вновь образующиеся листья мелкие, искривленные, с неправильной формой краев и на них может обнаруживаться опаленность бурого цвета. Прекращается рост стебля. Наблюдается повреждение и отмирание верхушечных почек в более позднем возрасте либо опадают бутоны, цветки или завязи, либо на плодах появляются некрозы (вершинная гниль у томатов, горькая ямчатость у яблони).

При недостатке кальция всегда повреждаются кончики корней. Его недостаток изменяет состояние корневой системы растения: замедляется рост корней, они ослизняются и загнивают.

**Магний.** Общее содержание магния в растениях в расчете на сухую массу составляет 0,05–0,5 %. Содержится в клетке в виде свободных или адсорбированных ионов, а также в хе-

латной форме. Всего в прочносвязанном состоянии может находиться до 50 % элемента. Роль магния в питании растений определяется, в первую очередь, его присутствием в составе молекулы хлорофилла в количестве около 3 % от массы. Магний находится также в составе основного фосфорсодержащего запасного органического соединения – фитина, обнаружен в пектиновых веществах. Немного магния содержится в клеточном соке. Он является структурообразователем, входя в состав органелл клеток и клеточных стенок. Магний поддерживает структуру мембран, соединяя, как и ионы кальция, отрицательно заряженные белковые молекулы с «головками» мембранных липидов. Этот элемент выполняет важную функциональную роль в составе большого числа ферментов. Магний активирует рибулезодифосфат карбоксилазу, фосфокиназу, АТФ-азу, енолазу, ферменты цикла Кребса, пентозофосфатного пути, спиртового и молочного брожения и целый ряд других ферментативных систем. Он также активирует ДНК- и РНК-полимеразы и процессы транспорта электронов при фосфорилировании. Как основной атом молекулы хлорофилла, магний играет решающую роль в фотосинтезе и не может быть заменен никаким другим элементом. Он необходим для синтеза каротиноидов и протопорфирина IX – непосредственного предшественника хлорофилла. Этот элемент принимает участие в реакции фотохимического разложения воды при фотосинтезе с выделением кислорода и переводом водорода к акцептору – трифосфопиридиннуклеотиду (ТПН), который образуется при участии аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Магний катализирует образование АТФ, способствуя сохранению энергии, и активизирует киназу дифосфопиридиннуклеотида (ДПН), участвуя, таким образом, в образовании акцептора водорода:



Помимо всего этого, магний регулирует перенос поглощенной энергии между фотосистемами I и II. Этот элемент участвует в создании необходимого ионного равновесия в цитоплазме, обеспечивающего функционирование коллоидов клетки. Магний – необходимый элемент в процессах трансформации фосфорных соединений, тесно связанных с дыханием и энергетическими преобразованиями. Он поддерживает структуру рибосом, связывая РНК и белок. Большая и малая субъединицы рибосом ассоциируются вместе лишь в присутствии магния, поэтому синтез белка не идет при недостатке магния, а тем более в его отсутствие. Без магния не могут образовываться и функционировать митохондрии. При его недостатке накапливаются моносахариды, тормозится превращение их в полисахариды, слабо функционирует аппарат синтеза белка, рибосомы диссоциируют на субъединицы, нарушается процесс формирования пластид. При недостатке магния увеличивается активность пероксидазы, усиливаются процессы окисления в растениях, а содержание аскорбиновой кислоты и инвертного сахара снижаются.

*Визуальные признаки магниевого голодания растений-* Магниевое голодание приводит к изменению окраски листьев: она становится более светлой, даже желтоватой, при этом жилки остаются зелеными, а поверхность листа между ними светлеет. Постепенно пожелтевшая часть листа буреет и ткань отмирает. Признаки магниевого голодания проявляются, прежде всего, на старых листьях растений. Острый дефицит магния вызывает «мраморность» листьев, их скручивание и пожелтение. Недостаток этого элемента, как правило, может наблюдаться на солонцеватых почвах, переудобренных калием или аммонийными формами азота, а также почвах легкого гранулометрического состава, которые слабо удерживают соли магния и легче теряют их с фильтрационными водами. Поглощение магния растениями зависит и от концентрации иона  $\text{Ca}^{2+}$  в почвенном растворе. Растения могут стра-

дать от недостатка магния даже при высоком содержании его в почве, если отношение Са:Mg в почвенном растворе больше 11. При недостатке магния он накапливается в основном в репродуктивных органах. Дефицит магния усиливает окислительные процессы в растениях, что обуславливает меньшее образование женских цветков у раздельнополых растений. У растений, испытывающих недостаток магния, задерживается цветение, а сами цветки менее интенсивно окрашены.

Недостаток магния отмечается при возделывании растений на песчаных и супесчаных дерново-подзолистых почвах, красноземах, а у плодовых пород и на некоторых суглинистых почвах. Магниевое голодание может усиливаться при внесении высоких доз хлористого калия, калийной соли, сульфата аммония – сказывается антагонизм катионов, при увеличении кислотности почвы вследствие затруднения поступления магния в растения и легкого вымывания. И наоборот, магниевое голодание может быть ослаблено известкованием почвы и внесением нитратных форм азотных удобрений.

При избытке магния, у растения начинают отмирать корни, растение перестает усваивать кальций, и наступают такие симптомы, которые характерны при недостатке кальция.

**Железо.** Содержание железа в растениях составляет 0,01–0,08 % сухого вещества. Поступает оно в растение в виде ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , а также в незначительных количествах в форме молекул хелатных соединений. Лишь небольшая часть поглощенных растением ионов железа остается в растворенной или связанной форме. Основное количество этого элемента сосредотачивается в белке хлоропластов. В растительном организме участие железа в процессах обмена веществ чрезвычайно обширно и отражается на активности и характере метаболизма потребляемых растением элементов питания. Железо входит в состав цитохромов – переносчиков электронов,



участвующих в процессе дыхания, а также окислительных ферментов цитохромоксидазы, пероксидазы и каталазы. Во всех этих ферментах железо присутствует в простетической группе в виде гема, в котором центральный атом железа связан с четырьмя пиррольными кольцами, соединенными в большую циклическую структуру. В таких ферментах железо функционирует благодаря своей способности обратимо окисляться и восстанавливаться ( $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ). Аналогичным образом может действовать и негеминовое железо. Железо является составной частью ферредоксина – соединения, функционирующего в качестве переносчика электронов в процессе фотосинтеза. В отличие от цитохромов, ферредоксин содержит железо, лабильно связанное с серой по типу сульфида. С помощью ферредоксина осуществляется фосфорилирование, при котором энергия света превращается в химическую, накапливаемую в АТФ и НАДФН. Железо является составной частью ферментов, катализирующих синтез предшественников хлорофилла – протопорфиринов, аминоклевулиновой кислоты. Предполагают, что железо участвует в образовании белков хлоропластов. Оно входит в состав леггемоглобина – железосодержащего белка корневых клубеньков бобовых растений, фиксирующих атмосферный азот. Негеминовое железо обнаружено в составе активного центра фермента нитрогеназы, катализирующего азотфиксацию в бактероидах корневых клубеньков.

Растения могут включать железо в негеминовой форме в запасные вещества. В частности, оно обнаружено в ферритине, который находится в хлоропластах и представляет собой железосодержащий белок. Основное назначение ферритина – снабжение клетки железом.

Недостаток железа тормозит два важнейших процесса энергообмена растения – фотосинтез и дыхание, и вызывает глубокий хлороз развивающихся листьев. При остром дефиците железа листья могут стать белыми. Дефицит железа яв-

ляется проблемой для многих сельскохозяйственных культур, поскольку большая часть окультуренных почв отличается низким содержанием доступных для роста растений форм этого элемента. В то же время растения могут страдать от избытка железа в питательной среде. На почве, обогащенной растворимыми формами железа, чрезмерное его поглощение может привести к токсическому воздействию на растения. Наиболее вероятно это имеет место на кислых сульфатных, пойменных почвах, сильнокислых почвах – ультисолях, оксиосолях. Критический уровень железной недостаточности, оптимум и уровень токсической концентрации для большинства растений находится соответственно в пределах значений: 10–115, 30–250 и 250–500 мг/кг сухой массы.

В растениях содержится небольшое количество железа – сотые доли процента (в зерне пшеницы – 0,02 %, в соломе – 0,03 %). Поэтому его часто относят к микроэлементам.

Содержание железа в почве огромно и находится в пределах 1–10%, но чаще оно представлено труднорастворимыми соединениями. Если в почвенном растворе нет этого элемента, усвоение его растениями происходит благодаря местному подкисляющему действию корней.

Наиболее чувствительны к недостатку железа плодовые культуры – груша, яблоня, слива, персик, виноград, малина; слабее – смородина и крыжовник, а также люпин, капуста, томаты, картофель, кукуруза. От недостатка железа чаще всего страдают растения на карбонатных почвах с высоким содержанием усвояемых фосфатов.

Дерново-подзолистые почвы отличаются избыточным количеством железа. В слабоаэрируемых кислых почвах часто содержится большое количество закисных соединений железа, которые оказывают отрицательное влияние на рост растений. Устранить это возможно известкованием почвы.

*Визуальные признаки недостатка железа у растений* проявляются у растений выращенных на щелочных карбонат-

ных почвах, содержащих много кальция. На кислых почвах недостаток железа можно наблюдать после известкования почвы, при чрезмерно высоком содержании растворимых соединений марганца или меди. Отмечен также недостаток этого элемента на некоторых кислых почвах, содержащих очень много растворимого марганца. Обилие фосфора и недостаток калия в питательной среде также усиливает железное голодание растений. В том же направлении действует избыток в почве растворимых соединений тяжелых металлов – цинка, меди. В почвах, как правило, содержится много железа, но в некоторых почвах оно находится в недоступной для растений форме, что и является причиной голодания. Недостаток железа сказывается, прежде всего, на активно растущих частях растений. Характерным признаком голодания служит потеря зеленой окраски (хлороз) у верхушечных листьев. Бледно-зеленая, а затем и светло-желтая окраска распространяется между жилками, и на бледном лимонно-желтом фоне четко выделяется сетка зеленых жилок листа. Рост замедляется, урожайность снижается. При длительном и остром голодании происходит отмирание тканей листьев и молодых побегов.

У яблони недостаток железа сначала вызывает потерю зеленой окраски, затем пожелтение и побеление молодых листьев. Жилки и прилегающие к ним ткани в первое время остаются зелеными, но и они при сильном недостатке железа могут побледнеть. Хлороз листьев на побегах уменьшается по направлению сверху вниз. При длительном голодании на краях и между жилками пожелтевших листьев появляются коричневые пятна, отдельные побеги отмирают.

Усилению железного голодания способствует повышенное количество фосфора и малое содержание растворимого калия в почве, а уменьшению – применение органических и физиологически кислых минеральных удобрений.

**Намрий.** Среднее содержание натрия в растениях составляет 0,02 % сухой массы, а обычный диапазон концентраций

его колеблется от 0,008 до 2,5 %. В растения натрий поступает в виде катиона  $\text{Na}^+$ . Для большого числа растений отмечено весьма неравномерное распределение этого элемента по отдельным тканям и органам. Как правило, избыток поглощенного натрия аккумулируется в корнях, тогда как в побегах, особенно в листьях и генеративных органах, содержание его длительное время сохраняется практически неизменным. Натрия много в растениях-галофитах, растущих на засоленных почвах. У этих растений он играет важную роль в поддержании кислотно-щелочного равновесия, регулирует осмотическое давление и влияет на содержание воды в тканях. Натрий выполняет роль кофактора в процессах фотофосфорилирования, тем самым способствует повышению интенсивности и чистой продуктивности фотосинтеза. Положительное влияние натрия на жизнедеятельность растений в основном зависит от их биологических особенностей и обеспеченности калием. Различают четыре группы растений:

1) растения, требующие натрия при недостатке калия в почвенном растворе (люцерна, ячмень, овес, томаты, капуста брюссельская, морковь);

2) растения, испытывающие малую потребность в натрии при недостатке калия в почвенном растворе (кукуруза, клевер красный, латук, лук, картофель);

3) растения, испытывающие небольшую потребность в натрии при достаточном количестве калия (горох, пшеница, крестоцветные);

4) растения, сильно нуждающиеся в натрии при достаточном количестве калия (сельдерей, свекла, турнепс).

Предполагается существование в растительных клетках мембранной  $\text{Na, K-ATP-азы}$  и участие натрия в работе ионных насосов. У натриефильных растений этот элемент усиливает отток углеводов из листьев в генеративные органы. При повышенном содержании в питательной среде нитратов рас-

тения испытывают большую потребность в натрии. При его недостатке в растениях накапливаются нитраты.

Натрий оказывает положительное влияние на активность фермента нитратредуктазы. Недостаток этого элемента ограничивает фиксацию атмосферного азота свободноживущими почвенными микроорганизмами и клубеньковыми бактериями бобовых культур. В незначительных концентрациях он может оказать положительное воздействие на почву. Например, натрий может вытеснить из почвенного поглощающего комплекса калий и другие необходимые элементы и сделать их более доступными для питания растений, тем самым оказывать на растения опосредованное положительное влияние. Однако излишнее количество натрия в почве приводит к образованию вредной для растений соды и ухудшению физических свойств почв.

**Хлор.** Среднее содержание хлора в растениях составляет 0,01 % сухой массы. Источником доступного растениям хлора в почве могут быть осадки, морские брызги, почвенные минералы, удобрения и растительные остатки. Этот элемент поступает в растение с транспирационным током в виде ионов и сосредотачивается, главным образом, в клеточном соке. Хлор в организме растений не встречается в каких-либо прочных соединениях, а находится в ионной форме, и только небольшая часть этого элемента находится в непрочной адсорбированной связи с протоплазмой клетки. Хлор положительно влияет на оводненность тканей и набухаемость протоплазмы клеток. Перемещаясь вместе с калием, он поддерживает в клетках электронейтральность. Хлор участвует в регуляции тургора в тех случаях, когда он доступен, но не является абсолютно необходимым для этого процесса. В процессе фотосинтеза хлор воздействует на активность ферментов, причастных к фотолузу. Он участвует в энергетическом обмене у растений, активизируя как окислительное фосфорилирование, так и фотофосфорилирование. Хлор необходим для ак-

тивации и выделения кислорода в процессе фотосинтеза изолированными хлоропластами. В пользу участия этого элемента в фотосинтезе свидетельствует также факт его необходимости при автотрофном питании хлореллы и почти полной ненужности при гетеротрофном. Хлор положительно влияет на поглощение кислорода корнями, что важно для нормального хода процессов окисления углеводов при дыхании. Имеются данные в пользу причастности хлора к азотному обмену растений; под влиянием хлорид-анионов ускоряется включение минеральных форм азота в органические соединения и биосинтез аминокислот.

Признаком дефицита хлора является хлороз листьев, но он заметен только в строго контролируемых опытных условиях с водными культурами. Капуста, свекла, морковь, салат, помидоры не могут нормально развиваться при полном исключении хлора из питания. Однако в практике чаще приходится сталкиваться с избытком хлора, особенно в засушливых условиях. К хлорофобным растениям, отрицательно реагирующим на повышение концентрации в почвенном растворе хлора, относятся земляника, картофель, крыжовник, помидоры, смородина и фасоль. При его избытке наблюдается хлорный токсикоз, который у чувствительных к этому элементу культур вызывает ожог листьев. Избыток хлора нарушает обмен веществ в растениях, в частности, ухудшает углеводный обмен, тормозя превращение простых углеводов в ди- и полисахариды, о чем свидетельствуют повышение содержания моносахаридов и низкий уровень сахарозы в листьях. Повышенное поступление хлора в растение снижает содержание белкового азота в листьях. Его избыток, наряду с угнетением синтеза белков, тормозит и образование аминокислот. В условиях повышенной концентрации хлора в питательной среде у растений возрастает интенсивность дыхания, что отрицательно сказывается на их жизнедеятельности, поскольку

способствует большему расходу органического вещества при пониженном уровне фотосинтеза.

**Алюминий.** Среднее содержание алюминия в растениях 0,02 % сухой массы. Поступает он в растения в виде ионов. Поглощение алюминия из почвенного раствора корнями проходит в два этапа: в начале происходит накопление ионов алюминия в свободном пространстве корня, затем – внутри клеток. Поступая с свободное пространство, алюминий активно взаимодействует с клеточными стенками, поверхностью протопластов, осаждается в виде гидроокиси или фосфатов. Часть ионов, преодолев мембранный барьер, поступает внутрь клетки. Это приводит к их взаимодействию непосредственно с протоплазмой, накоплению в ядрах и митохондриях.

Алюминий – необходимый элемент для растений, нужный в очень малых количествах, выше которых он ядовит. В пользу необходимости его говорят следующие факты. Алюминий, хотя и не входит в состав аскорбиноксидазы, является специфическим активатором этого фермента. Обнаружено, что этот элемент – специфический активатор сукцинат-дегидрогеназы и пектинполигалактуроноазы, и наряду с медью и железом активирует деятельность пиридоксальных ферментов. Алюминий обнаружен в высокоочищенных препаратах РНК, ДНК и в фитохроме. Это указывает на возможность участия его в сохранении необходимой конфигурации молекул нуклеиновых кислот. Концентрации алюминия в почвенном растворе порядка  $1 \cdot 10^{-4}$  М стимулируют рост корней и надземных органов, оказывают положительное влияние на размеры ассимиляционного аппарата и повышают интенсивность фотосинтеза. Алюминий, способствуя увеличению числа и размеров клубеньков, оказывает положительное влияние на симбиотическую азотфиксацию бобовыми культурами. Особенно велико его значение в обмене веществ у гидрофитов. У представителей этой группы растений алюминий стимулирует завязывание семян. При отсутствии этого элемента

в питательной среде поры папоротника не способны образовывать нормальный гаметофит. Больше всего в нем нуждаются растения – аккумуляторы алюминия. При недостатке алюминия у отдельных растений наблюдается хлороз листьев. Это особенно ярко проявляется у чая. Однако высокие концентрации этого элемента в питательной среде токсичны для всех без исключения растений. При поглощении растениями больших количеств алюминия он связывается с фосфором, что в итоге приводит к фосфорному голоданию.

## 2.4 Микроэлементы

**Бор.** Содержание бора в растениях составляет 1–20 мг/кг сухого вещества. Поступает он в растения в форме аниона. Поглощение бора возможно как в результате пассивного диффузного поступления в корни, так и под метаболическим контролем. Перемещение его из корней в надземные органы совершается исключительно пассивно вместе с транспирационным потоком.

Бор, благодаря особому строению электронной оболочки атома, может легко вступать в соединения почти со всеми химическими элементами, вследствие чего он участвует в образовании и поддержании структуры межмолекулярных и надмолекулярных комплексов биополимеров, прежде всего, белков, нуклеиновых кислот, липидов и полисахаридов. Комплексы перечисленных биополимеров лежат в основе важнейших компонентов клетки – рибосом, мембранного аппарата, хроматина и клеточных стенок. О значении бора в формировании клеточных стенок растений свидетельствует содержание ксилозы и арабинозы – составных компонентов гемицеллюлоз в проводящей системе, только у растений получивших дополнительно бор. Бор в растениях образует комплексы с такими органическими соединениями, как *d*-фруктоза,  $\alpha$ -галактоза,  $\alpha$ - и *d*-глюкоза, глицерин,  $\alpha$ -маннит, пиридоксин и салициловая кислота. Этот элемент легко взаи-



модействует с метиловым спиртом – одним из компонентов пектиновых веществ.

Функции бора в растительном организме, прежде всего, связаны с метаболизмом углеводов; переносом сахаров через мембраны; синтезом ДНК, РНК и фитогормонов; образованием клеточных стенок и развитием тканей. Образование комплексов бора с углеводами влияет на направление расположения мицелл целлюлозы в клеточной стенке, что увеличивает его эластичность. Его роль особенно существенна в переносе сахаров через мембраны, поскольку боратнополисахаридный комплекс более подвижен, нежели полярные молекулы сахаров. Значительное влияние бор оказывает на фотосинтетическую деятельность растений: способствует увеличению количества и размеров хлоропластов, содержания хлорофиллов и каротиноидов в листьях, интенсивности фотосинтеза в утренние и вечерние часы и снижению полуденной ее депрессии, что связано с повышением водоудерживающей силы клеток. Бор принимает участие в процессах оплодотворения и плодоношения: необходим для формирования жизнеспособной пыльцы и способствует быстрому ее прорастанию и росту пыльцевых трубок. Важная роль этому элементу отводится в фенольном обмене. Бор, как хороший комплексообразователь, связывает фенол в нетоксичное соединения. Этот элемент не входит в состав ферментов, но благодаря способности образовывать комплексы с полигидроксильными соединениями, влияет на скорость и направленность ферментативных реакций. В частности, бор воздействует на активность каталазы, инвертазы, оксидазы индолилуксусной кислоты, пероксидазы, полифенолоксидазы, пектазы и глюкозидазы. Бор стимулирует образование клубеньков на корнях бобовых растений. Под его воздействием повышается фиксация атмосферного азота этими растениями.

При недостатке бора нарушаются синтез нуклеиновых кислот, а также образование, превращение и транспорт угле-

водов, формирование репродуктивных органов, происходят гибель меристематических клеток и деградация проводящей системы растений. Бор не может реутилизироваться, так как он не поступает из старых органов растения в молодые.

*Визуальные признаки дефицита бора для растений.* Характерным признаком борного голодания является появление черных некротических пятен на молодых листьях и верхушечных почках. У растений, испытывающих недостаток бора, накапливаются кофейная и хлорогеновая кислоты, ингибирующие рост; клетки плохо дифференцируются, нарушается развитие проводящей системы, листья становятся тонкими, цветки не образуются. В ситовидных трубках коагулирует цитоплазма, поэтому отток сахаров по флоэме резко тормозится, и они накапливаются в листьях. При недостатке бора искривляются и сжимаются сосуды, что нарушает транспорт воды и элементов минерального питания в клетки роста. Недостаток углеводов, воды и минеральных солей вызывает отмирание точек роста стеблей и корней. У растений, испытывающих недостаток бора, корни плохо снабжаются кислородом, снижается иммунитет.

Симптомы борного голодания для отдельных сельскохозяйственных культур следующие: сахарная и кормовая свекла заболевают гнилью сердечка, столовая свекла – внутренней черной пятнистостью, у льна отмирает точка роста вследствие поражения его бактериозом, у подсолнечника наблюдается побурение верхушки и прекращение роста молодых листьев, у картофеля отмечается повышенная заболеваемость клубней поршой, у табака наблюдается усыхание верхушки, у плодовых культур под кожицей мелких плодов проявляются пробковые пятна, у косточковых плоды поражаются гуммозом и опробковением, у виноградных саженцев наблюдается некроз сосудов древесины. Эти болезни особенно проявляются в жаркие засушливые годы.

Недостаток бора чаще встречается у свеклы, льна, цветной капусты, подсолнечника, а также у яблони и груши.

Наиболее интенсивно дефицит бора проявляется у растений выращенных на почвах тундры, торфянистых и дерново-подзолистых почвах, карбонатных, темноцветных (дерново-глеевых), заболоченных, а также на кислых почвах после их сильного известкования.

У плодовых культур дефицит бора выражается в измельчении верхних листьев, их скручивании и опадании, а при резком дефиците и в развитии "суховершинности", в появлении на плодах (внутри и снаружи) водянистых язв, которые затем буреют и опробковывают, причем плоды приобретают характерный горьковатый привкус.

В мякоти плодов яблони при недостатке бора образуются светлые, слегка зеленоватые пятна диаметром около 1 см. Позднее они становятся темно-бурыми. Эти пятна возникают в любом месте плода. Плоды приобретают уродливую форму, и на них могут образоваться пятна обычно большего размера, чем внутренние. В местах пятен образуются трещины.

Первым признаком борного голодания у томатов служит почернение точки роста стебля. Растение кажется кустистым вследствие роста новых листьев в нижней части стебля. Черешки ломкие. На плодах томатов образуются участки отмершей ткани в виде бурых пятен. Плоды могут иметь уродливую форму.

У сахарной и кормовой свеклы недостаток бора вызывает заболевание «гниль сердечка», при котором отмирают зачатки самых молодых листьев и точки роста, образующие так называемое «сердечко». Позднее болезнь распространяется и на внутренние части корня. Мякоть пораженного корня начинает чернеть и отмирать около шейки, а затем глубже. Отмер-

шие ткани частично крошатся. Молодые листья останавливаются в росте. Черешки, а затем жилки вследствие отмирания внутренних тканей буреют и чернеют.

Завядание и отмирание тканей распространяются от центра к наружному ярусу листьев. При резком недостатке бора отмирает значительная часть листьев. В пазухах отмерших листьев образуется большое количество маленьких искривленных листочков, которые также могут подвергаться заболеванию и отмирать.

**Кобальт.** Содержание кобальта в растениях составляет 0,02–12 мг/кг сухой массы. Он поступает в растения в форме катиона, хелатных соединений и витамина В<sub>12</sub>. В растительном организме 50 % кобальта находится в ионной форме, 20 % – в форме кобамидных соединений и в составе витамина В<sub>12</sub>, 30 % приходится на неидентифицированные высокостабильные органические соединения. Кобальт в органическом комплексе – витамине В<sub>12</sub> – в 100000 раз активнее неорганического кобальта.

Физиологическая роль кобальта в растениях, в первую очередь, связана с его участием в окислительно-восстановительных процессах, происходящих в клетке. Кобальт участвует в реакциях изомеризации. В частности, он катализирует превращение глутамина в метиласпарагиновую кислоту и метил-малонил-коэнзим. Кроме того, кобамидные коэнзимы принимают участие в миграции водородных радикалов в пределах пиррольных ядер и в реакциях внутримолекулярного переноса водорода при превращении диолов в альдегиды. В форме катиона кобальт катализирует окисление каротина, органических и ненасыщенных жирных кислот. Он участвует в таких ферментативных реакциях как карбоксилирование и декарбоксилирование, гидролиз пептидных связей и фосфорных эфиров, перенос фосфорных групп. Кобальт повышает активность ферментов фосфатазы, аргиназы, лецити-

назы, аминопептидазы, нитратредуктазы, гидрогеназы, аскорбиноксидазы, каталазы и пероксидазы. Аргиназа, аминопептидаза, лецитиназа и нитратредуктаза относятся к ферментам азотного обмена, что предопределяет влияние кобальта на этот важнейший процесс метаболизма. Изменяя активность каталазы, пероксидазы, полифенолоксидазы и щелочной фосфатазы, он в определенной степени регулирует интенсивность дыхания растений. Кобальт, влияя на активность гидролитических ферментов протеазы и липазы, стимулирует физиолого-биохимические процессы в прорастающих семенах.

Установлено, что кобальт в определенной степени оказывает стимулирующее действие на ДНК, участвуя в процессах спирализации и деспирализации ее молекул. Одновременно этот элемент влияет на разрушение перекисей в процессе их формирования, активирует синтез рибонуклеиновых кислот в растениях и участвует в изменении проницаемости плазмалеммы, тем самым способствуя избирательному поглощению корневой системой ионов из внешней среды. Кобальт способствует насыщению листа хлоропластами. Он положительно влияет на содержание хлорофилла и повышает его устойчивость. Действие кобальта на накопление хлорофилла обусловлено положительным его влиянием на устойчивость хлорофилл-белково-липидного комплекса. Увеличивая количество хлорофилла и его фотосинтетическую активность, кобальт повышает в целом интенсивность фотосинтеза. Он способствует более интенсивному оттоку ассимилятов из листьев и проводящей системы в стебли, корни и репродуктивные органы. Кобальт оказывает положительное влияние на рост надземных органов и корневой системы растения. При этом он способствует более раннему цветению и сокращению продолжительности вегетационного периода растений. В основе механизма влияния кобальта на рост и развитие растений лежит его связь с гормональным балансом клетки, преимущественно в звене ауксин-этилен.

Кобальт способствует более интенсивному поглощению растениями азота, фосфора, калия и марганца. Необходимость кобальта для азотфиксации связана с положительным влиянием витамина В<sub>12</sub> на количество и качество леггемоглобина, содержащегося в клубеньках бобовых растений. С помощью кобамидных коферментов в клубеньках активизируется биосинтез белковых соединений вообще и синтез азотфиксирующего фермента нитрогеназы в частности, что в итоге усиливает процесс азотфиксации. Усиление азотфиксации кобальтом может происходить и путем его положительного влияния на гидрогеназу. Она, как известно, является ферментом, осуществляющим активацию водорода. Кобальт играет важную роль в энергетическом обмене, под его влиянием возрастает количество АТФ.

*Визуальные признаки дефицита кобальта* – ослабляются физиолого-биохимические процессы и рост растений; снижается продуктивность и ухудшается качество урожая. Основные симптомы его недостатка у растений: слабый рост, межжилковый хлороз листьев, высокая стерильность цветков и низкая продуктивность растений. Симптомы недостатка кобальта у растений сходны с признаками азотного голодания. Внешние признаки кобальтовой недостаточности четко проявляются в основном у бобовых растений. При избытке кобальта в питательной среде рост корневой системы резко ограничивается, а листья становятся хлоротичными.

**Марганец.** Среднее содержание марганца в растениях составляет 0,001 % или 10 мг/кг сухой массы, а обычный диапазон концентраций его колеблется от 2 до 400 мг/кг. Марганец поступает в растения в форме катиона ( $Mn^{2+}$ ) и аниона манганатов ( $MnO_4^-$ ). Его передвижение по проводящим путям является активным процессом, так как по ксилемным элементам передвигается меньше марганца, нежели по флоэмным. В растениях этот элемент находится главным образом в виде

свободных катионов, однако, возможны и его комплексные соединения с органическими молекулами.

Физиологическая роль марганца в жизни растений определяется в значительной степени его участием в деятельности ферментов. Этот элемент входит в состав активных групп ряда ферментов, катализирующих различные звенья обменных реакций в клетках растений, где он выполняет роль связующего звена между коферментом, пирофосфатом и субстратом. Известно около 25 металлоферментных комплексов, активируемых марганцем. Этот элемент повышает активность окислительных ферментов аскорбино-ксидазы и пероксидазы; играет важную роль в активировании реакций цикла Кребса; участвует в реакциях дегидрогенизации и декарбоксилирования. Фосфорилирование сахаров и их последующее расщепление до пировиноградной кислоты также не обходится без его участия. Велико значение марганца и для деятельности фермента малатдегидрогеназы, осуществляющего окисление яблочной кислоты до щавелевоуксусной, катализирующей выделение диоксида углерода из щавелевоуксусной кислоты с образованием пировиноградной. Марганец является также активатором декарбоксилазы щавелевоянтарной кислоты с образованием  $\alpha$ -кетоглутаровой. Значительна потребность в нем дегидрогеназы изолимонной кислоты, участвующей в превращении изолимонной кислоты в щавелевоянтарную. К ферментам, зависящим в своем действии от марганца, относится декарбоксилаза пировиноградной кислоты, которая катализирует реакцию образования ацетальдегида при анаэробном дыхании. Марганец принимает участие в реакциях конденсации, в частности, превращении щавелевоуксусной кислоты в лимонную, изолимонной в щавелевоянтарную,  $\alpha$ -кетоглутаровой в янтарную. Нуждаются в марганце и ферменты гликолитической фазы дыхания. Он непосредственно входит в состав аргиназы, фосфотрансферазы и гидроксиминредуктазы.

Марганец является регулятором активности железа и способствует переходу закисного железа в окисное и обратно. Способствуя реоксидации активного двухвалентного железа в трехвалентное, марганец тем самым предохраняет клетку от отравления. Он принимает участие в процессе восстановления нитратов до аммиака. Этот элемент способен регулировать направленность окислительно-восстановительных процессов в растениях в зависимости от условий азотного питания: при аммиачном питании он действует как окислитель, при нитратном – как восстановитель. Марганец необходим для фотолиза воды и восстановления  $\text{CO}_2$  при фотосинтезе. Этот элемент играет специфическую роль в поддержании структуры хлоропластов: в его отсутствие хлорофилл быстро разрушается на свету. Ионы марганца принимают активное участие в окислении продуктов карбоновых кислот и, как следствие, в процессе дыхания растений. Марганец усиливает гидролитические процессы, в результате чего возрастает количество аминокислот, способствует оттоку ассимилятов из листьев к корням, стеблям и репродуктивным органам. Наличие марганца является необходимым условием для образования аскорбиновой кислоты. Он выполняет ключевую функцию в биосинтезе и поддержании структуры ДНК в ядре, причастен и к биосинтезу РНК. Он активизирует влияние индолилуксусной кислоты на ростовые процессы за счет ослабления ингибирующего действия яблочной и янтарной кислот. Марганец, усиливая синтез аминокислот, полипептидов, белков и аскорбиновой кислоты, оказывает существенное влияние на азотный обмен растения. Данный элемент принимает участие в процессах как фотосинтетического фосфорилирования в хлоропластах, так и в окислительном фосфорилировании в митохондриях, являющихся одним из источников энергии для различных биосинтезов.

Определенное влияние марганец оказывает на поглощение и включение в обмен веществ элементов минерального питания. При исключении его из питательной среды в растениях возрас-



тает содержание других элементов минерального питания, нарушается их соотношение.

*Визуальные признаки дефицита марганца для растений* - растения испытывают на песчаных, карбонатных, торфяных, пойменных и лугово-черноземных почвах с на нейтральной и щелочной реакцией почвенного раствора. Марганцевая недостаточность усиливается при избытке растворимых соединений железа в почве. Характерный симптом марганцевого голодания растений – точечный хлороз листьев: между жилками появляются желтые пятна, позже в этих местах ткани отмирают. Избыточное поступление марганца также может вызвать хлороз старых листьев, у которых вокруг жилок образуются зеленовато-коричневые мелкие пятна.

При недостатке марганца наблюдается хлороз – между жилками листа появляется желтовато-зеленая или желтовато-серая окраска, жилки остаются зелеными, что придает листу пестрый вид. В дальнейшем участки хлорозных тканей отмирают, при этом появляются пятна различной формы и окраски. Признаки марганцевой недостаточности появляются прежде всего у основания листьев, а не на кончиках, как при недостатке калия.

Признаки марганцевого голодания в связи с его малой подвижностью в растении чаще проявляются на молодых листьях. Недостаток марганца приводит к междужилковому хлорозу листьев (к пестролистности), а на более поздних стадиях — к серой пятнистости (у овса), пятнистой желтухе (у сахарной свеклы), болотной пятнистости семян (у гороха), свидетельствующим об отмирании хлоротичных тканей. В своих начальных фазах признаки марганцевой недостаточности похожи на симптомы железного голодания, но появление пятнистости в дальнейшем позволяет их отличать.

Чувствительны к недостатку марганца - картофель, свекла, овес, горох, фасоль, капуста, персик, вишня, слива, абрикос, яблоня, малина, лимон, мандарин.

Растения чувствительны и к избытку марганца в питательной среде. В результате избытка марганца в клетках растений уменьшается содержание хлорофилла, поэтому при этом симптомы будут такие же, как и при недостатке магния, т.е. начинается межжилковый хлороз, в первую очередь со старых листьев, появляются бурые некротичные пятна. Листья сморщиваются и облетают.

**Медь.** Содержание меди в растениях составляет 2–20 мг/кг сухого вещества. Этот элемент поступает в растения в форме катиона или хелатных соединений. В растительном организме она присутствует в виде ионов и в составе комплексных органических соединений, доля последних составляет примерно 2/3 общего количества меди, содержащегося в растении. В организме растений медь, чаще всего, связана с митохондриями и играет существенную роль в биохимических процессах. Этот элемент непосредственно входит в состав фермента лакказы, катализирующего окисление гидрохинона и его производных. Свое название этот фермент получил вследствие того, что катализирует окисление ортодифенола лаккола, найденного в большом количестве в соке лаковых деревьев. Медь входит в состав ферментов аскорбиноксидазы, катализирующей окисление аскорбиновой кислоты, и полифенолоксидазы – фермента, участвующего в присоединении электрона к фенолам. Аскорбиноксидаза, полифенолоксидаза и лакказа осуществляют реакции окисления путем переноса электронов с субстрата к молекулярному кислороду, являющемуся акцептором электронов. Все три фермента участвуют в темновых реакциях фотосинтеза и реакциях дыхания, что определяет важное значение этих катализаторов для биосинтетических функций растения в целом. Физиологическая роль меди в значительной степени определяется также ее вхождением в состав урикооксидазы – фермента, производящего окисление мочевой кислоты. К медьсодержащим ферментам относится и тирозиназа – фермент, осуществляющий синтез пигмента меланина за счет

окисления аминокислоты тирозина. Отсутствие данного фермента вызывает альбинизм – отсутствие у растений зеленой окраски. Помимо всего этого, медь входит и в состав низкомолекулярного белка пластоцианина. Последний осуществляет перенос электронов между ФС II и ФС I. В связи с этим медь имеет большое значение для фотосинтеза. Кроме того, медь повышает активность ферментов каталазы, нитратредуктазы, пероксидазы, карбоангидразы, гексокиназы, альдолазы, фосфорилазы и фосфоглюкомутазы. Благодаря способности меди переходить из двухвалентного состояния в одновалентное, она служит как донором, так и акцептором электронов и тем самым выполняет функции окислителя и восстановителя.

Около 75 % меди в листьях растений локализовано в хлоропластах. При этом более 20 % общего ее содержания в хлоропластах сосредоточено во фракции полярных липидов, то есть в веществах, принимающих участие в окислительно-восстановительных реакциях фотосинтеза. Медь положительно влияет на содержание в листьях хлорофиллов и каротиноидов. Следовательно, участвуя в построении и функционировании фотосинтетического аппарата и в первичных фотохимических реакциях, она способствует повышению интенсивности фотосинтеза.

Значительная роль принадлежит меди в азотном обмене растений. Она участвует в окислительном дезаминировании аминокислот. Доказана ее причастность к первичным звеньям усвоения минерального азота через регулирование деятельности ферментов нитрит- и нитратредуктазы, а также к биосинтезу аминокислот и синтезу белков через участие в нуклеиновом обмене.

Установлена роль меди и в фосфорном обмене. Этот элемент оказывает положительное действие на накопление фосфорных эфиров сахаров в растениях на начальных фазах их развития. Это является следствием положительного влияния микроэлемента на активность фосфорилазы. Медь способствует

ет более интенсивному включению минерального фосфора в органические соединения и синтезу фосфолипидов и нуклеотидов. Медь, изменяя активность и направленность ферментов фосфорного и углеводного обмена, оказывает положительное влияние на биосинтез углеводов и их передвижение; усиливая интенсивность дыхания и фотосинтеза растений, активизирует поступление питательных элементов через корневую систему. В частности, имеются данные о положительном влиянии ее на поступление азота, фосфора и калия. Особая роль принадлежит меди в фиксации атмосферного азота. Об участии микроэлемента в этом процессе свидетельствует ее положительное влияние на синтез леггемоглобина и содержание аспарагина в растениях. Последний, как известно, является тем соединением, в форме которого первоначально связывается фиксированный азот.

Необходимо отметить также участие меди в гормональной регуляции в растении. Медьсодержащий фермент полифенолоксидаза регулирует содержание и активность в растениях ауксинов и ингибиторов роста фенольной природы. Это лежит в основе способности меди повышать устойчивость растений к полеганию и неблагоприятным условиям среды.

При дефиците меди задерживается образование углеводов и белков и происходит торможение роста растений. Общий симптом дефицита – побеление самых молодых листьев и скручивание их с последующим увяданием и отмиранием.

*Визуальные признаки дефицита меди для растений* для растений чаще всего обнаруживается при выращивании их на торфяно-болотных почвах, песчаных (при содержании меди  $< 0,001\%$ ) и карбонатных (вследствие отсутствия доступных ее соединений); медное голодание усиливается в жаркую погоду, при обильном содержании аммонийного азота и наличии закисного железа в питательной среде. Медное голодание растений в полевых условиях встречается чаще на торфяных и реже на кислых песчаных почвах.

При дефиците меди задерживается образование углеводов и белков и происходит торможение роста растений. Общий симптом дефицита – побеление самых молодых листьев и скручивание их с последующим увяданием и отмиранием. У зерновых культур наблюдается уродливость развития соцветия. Недостаток ее у плодовых деревьев проявляется в виде неравномерных некротических пятен на верхушечных листьях растущих побегов. У citrusовых культур при медном голодании на плодах появляются темно-коричневые клейкие выделения. Часто клейкие натёки бывают и у молодых ветвей между корой и древесиной.

Характерными симптомами при недостатке меди у злаковых культур являются бледно-зеленая окраска у растений, усиленное кущение, побеление кончиков листьев, недостаточный выход колосьев (метелок) из листовых влагалищ, изогнутость колосьев, скручивание листьев, пустозерность, очень низкая урожайность при плохом качестве зерна (щуплость).

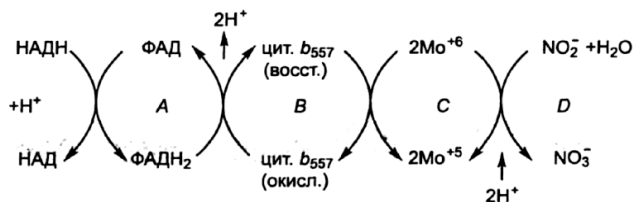
Медное голодание отрицательно сказывается также на бобовых, крестоцветных и других культурах, особенно на плодовых, которые заболевают суховершинностью.

Растения также чувствительны к высоким концентрациям меди в питательной среде. Избыток элемента тормозит усвоение растениями фосфора и биосинтез его органических соединений, отрицательно влияет на фотохимическую активность хлоропластов и ослабляет интенсивность фотосинтеза, что особенно заметно в условиях высокой освещенности. При избыточном поступлении меди в растении нарушается механизм избирательного поглощения корневой системой ионов.

**Молибден.** Содержание молибдена в растениях составляет 0,2–2 мг/кг сухого вещества. Он поступает в растения в виде аниона молибдата или хелатных соединений и локализуется преимущественно во флоэме и васкулярной паренхиме. Его поглощение и транспорт являются активными энергозависимыми процессами, осуществляемыми против градиента

концентрации. В отличие от других микроэлементов, молибден может накапливаться в растениях в довольно значительных количествах, не оказывая токсического действия. Молибден очень слабо реутилизируется. В растениях выделено три молибденсодержащих фермента: нитратредуктаза, ксантиндегидрогеназа и формиатдегидрогеназа.

Нитратредуктаза высших растений – это флавопротеид с молекулярной массой около 200–300 кДа, содержащий гем и молибден. Она представляет собой димер, т. е. состоит из двух полипептидных цепей (субъединиц), последовательно переносящих электрон от НАДН (или НАДФН) к  $\text{NO}_3^-$ . Роль молибдена в этом процессе иллюстрирует следующая схема:



Первая субъединица содержит в качестве протетической группы ФАД и катализирует перенос электрона от НАДН к гему, т. е. реакции *A* и *B*. Вторая субъединица, содержащая в качестве кофактора молибден, участвует в связывании нитрата и переносе на него электрона от гема, т. е. она катализирует реакции *C* и *D*. Молибден при этом изменяет свою валентность.

Помимо названных ферментов, молибден входит в состав нитрогеназы, принимающей активное участие в восстановлении молекулярного азота микроорганизмами. Кроме того, этот элемент оказывает положительное влияние на активность ферментов малатдегидрогеназы и сукцинатдегидрогеназы. Биохимические функции молибдена связаны с восстановлением нитратов до аммиака и биосинтезом аминокислот, фиксацией молекулярного азота свободноживущими микроорганизмами и клубеньковыми бактериями в симбиозе с бобовыми

культурами, с биосинтезом нуклеиновых кислот и белков. Предполагается, что только в присутствии молибдена возможен разрыв тройных связей в молекуле азота. При нитратном питании растения испытывают большую потребность в молибдене, чем при аммонийном питании или использовании мочевины.

Исключительное действие молибден оказывает на образование и содержание аскорбиновой кислоты в растениях. Он, изменяя свою валентность, участвует в окислительно-восстановительных реакциях и является важным звеном в цепи переноса электронов от окисляемого субстрата к веществу, которое восстанавливается. Молибдат-ионы могут выступать в роли регуляторов химических реакций за счет изменения стехиометрии и окружения реагирующих молекул, вызванного локальными изменениями рН среды. Молибден оказывает ингибирующее воздействие на кислую фосфатазу, тем самым предохраняя фосфорилированные соединения от преждевременного гидролиза. Он выполняет защитную функцию в отношении токсического влияния на растения подвижного алюминия. Молибден усиливает поступление азота в растения и ускоряет синтез амидов, аминокислот и белков. Способствуя синтезу белков и повышая их устойчивость, он увеличивает содержание хлорофилла в листьях, тем самым усиливая интенсивность фотосинтеза. Молибден оказывает положительное влияние на морозостойкость и засухоустойчивость растений.

При кислой реакции почвы молибден переходит в труднорастворимые соединения, при нейтральной и щелочной – становится более подвижным и доступным растениям. Поэтому на кислых почвах часто известкование устраняет молибденовое голодание. Наоборот, подкисление почвы, применение азотных удобрений в аммонийной форме, избыточное содержание в почвенном растворе тяжелых металлов усиливают недостаток молибдена.

*Визуальные признаки дефицита молибдена для растений.* Признаки недостатка молибдена происходят из-за нарушения синтеза хлорофилла, задержки фотосинтеза и накопления нитратов. Растения при этом выглядят слаборазвитыми и имеют бледно-желтую окраску. Дефицит молибдена также ограничивает развитие клубеньков на корнях бобовых культур. Избыток молибдена оказывает неблагоприятное влияние на растения.

Характерными симптомами молибденовой недостаточности являются желтая пятнистость листьев (расплывчатые пятна) у большей части культур, сплошной хлороз листьев у бобовых, хлороз краев листьев у огурцов, недоразвитость листьев и искривление листовых пластинок, отмирание краев листьев и закручивание их кверху. Внешние признаки дефицита молибдена для растений сходны с азотным голоданием: тормозится рост растений, листья приобретают бледно-зеленую окраску, деформируются и преждевременно отмирают. Вновь развивающиеся листья вначале зеленые, но по мере роста становятся крапчатыми. Участки хлоротичной ткани впоследствии вздуваются, края листьев закручиваются внутрь; вдоль краев и на верхушках листьев развивается некроз. Чаще это явление наблюдается у бобовых, так как при недостатке молибдена ухудшается развитие клубеньковых бактерий, фиксирующих азот, а также у капусты, салата, томатов, цитрусовых.

**Цинк.** Содержание цинка в растениях составляет 15–60 мг/кг сухой массы. Этот элемент поступает в растения в форме катионов и хелатных соединений. Поглощение его корнями может быть пассивным и активным. Физиологическая роль цинка в жизнедеятельности растений в значительной степени определяется его присутствием в составе многих ферментов. Цинк входит в состав карбоангидразы и карбоксилазы, участвующих в процессе дыхания. Он активизирует энлазу, под действием которой происходит образование фосфоэнолпирува-



та из фосфоглицериновой кислоты. Цинк входит в состав и активирует щавелевоуксусную дегидрогеназу, которая ответственна за образование пировиноградной кислоты и отщепление диоксида углерода от щавелевоуксусной кислоты. Поскольку пировиноградная кислота является основным звеном метаболизма в растительной клетке, то можно полагать, что цинк влияет на образование пировиноградной кислоты, поэтому имеет важное значение для процессов обмена веществ в растительных организмах. Другой цинксодержащий фермент – триозофосфатдегидрогеназа, участвует в окислении и фосфорилировании фосфоглицеринового альдегида с образованием дифосфоглицериновой кислоты и регулирует поступление фосфора в растения. Одновременно цинк является компонентом алкогольдегидрогеназы, принимающей участие в образовании пигментного аппарата растений. Он входит в состав активного центра щелочной фосфатазы. Кроме того, цинк активирует глутаматдегидрогеназу, лактатдегидрогеназу, полифенолоксидазу, пероксидазу, каталазу, гексокиназу и альдолазу. Важна роль микроэлемента в окислительно-восстановительных процессах растений. В частности, установлено усиление восстановительных процессов под его воздействием. Цинк принимает активное участие в азотном обмене растений: недостаток его приводит к значительному накоплению небелковых соединений азота – амидов, аминокислот. Улучшение снабжения растений цинком, наоборот, усиливает синтез белковых веществ. Имеются данные о положительном влиянии его на конформацию белков. Цинк принимает активное участие в синтезе ДНК и обеспечивает прочность связи хлорофилла с белком, предохраняя его от преждевременного распада, что приводит к увеличению содержания хлорофилла в листьях и усилению интенсивности фотосинтеза. Цинк участвует в процессах оплодотворения и развития зародыша.

Одной из важнейших функций цинка является его причастность к биосинтезу фитогормонов. В частности, при недос-

татке этого элемента заметно снижается содержание ауксинов. Это вызвано как ухудшением биосинтеза индолилуксусной кислоты (ИУК) из-за нарушений в образовании ее предшественника – триптофана, снижения активности триптофансинтазы и содержания витамина В<sub>6</sub>, связанного с синтезом триптофана, так и с усилением окислительного декарбоксилирования, ведущего к разрушению ИУК.

Цинк оказывает существенное влияние на поступление и обмен фосфора в растения. При недостатке цинка усиливается поступление в растения и транспорт фосфора из корней в надземные органы, где он накапливается в больших количествах в виде неорганических соединений. Улучшение питания растений этим микроэлементом ограничивает избыточное поступление в них фосфора и оказывает положительное влияние на его утилизацию. Цинк оказывает существенное влияние на поступление и содержание в растениях и других элементов минерального питания. Он повышает устойчивость растений к неблагоприятным условиям среды. В частности, имеются данные о положительном влиянии его на засухоустойчивость и зимостойкость растений, а также их устойчивость к грибковым и бактериальным заболеваниям.

При дефиците цинка в растениях задерживается образование сахарозы, крахмала и ауксинов, нарушается образование белков, вследствие чего в них накапливаются небелковые соединения азота и нарушается фотосинтез. Это ведет к подавлению процесса деления клеток и влечет за собой морфологические изменения листьев (деформацию и уменьшение листовой пластинки) и стеблей (задержку роста междоузлий), т.е. к торможению роста растений.

Недостаток цинка чаще наблюдается на почвах, легких по гранулометрическому составу (песчаных), нейтральных и слабощелочных (карбонатных), а также на малоплодородных, выпаханых.

*Признаки недостатка цинка.* Симптомы недостатка цинка развиваются на всем растении или локализованы на более старых нижних листьях. Вначале на листьях нижних и средних ярусов, а потом и на всех листьях растения, появляются разбросанные пятна серобурого или бронзового цвета. Ткань таких участков как бы проваливается и затем отмирает. Молодые листья ненормально мелки и покрыты желтыми крапинками или же равномерно хлоротичны, принимают слегка вертикальное положение, края листьев могут закручиваться кверху. У плодовых деревьев на концах ветвей образуются укороченные побеги с мелкими листьями, расположенными в виде розетки (так называемая «розеточность»), а при сильном дефиците появляется «суховершинность». При недостатке цинка усиливается поступление в растения и транспорт фосфора из корней в надземные органы, где он накапливается в больших количествах в виде неорганических соединений. Он повышает устойчивость растений к неблагоприятным условиям среды. В частности, имеются данные о положительном влиянии его на засухоустойчивость и зимостойкость растений, а также их устойчивость к грибковым и бактериальным заболеваниям.

Характерными симптомами цинкового голодания у растений является возникновение хлоротичных пятен между жилками листьев, преждевременное созревание растений и резкое снижение их продуктивности. Цинковая недостаточность проявляется в виде ослабления роста, побледнения окраски верхних листьев и появления бурых пятен, напоминающих ржавчину, на нижних листьях. Избыточное содержание цинка в питательной среде подавляет рост и развитие растений, вызывает хлороз листьев и нарушает механизм избирательного поглощения корневой системой питательных элементов.

Наиболее часто недостаток проявляется на плодовых деревьях. Для них при недостатке цинка характерны: появление хлоротичных пятен на листьях, которые становятся светло-зелеными или почти белыми; розеточность и мелколистность;

ненормальная форма листьев и укороченность междоузлий. Плоды обычно не образуются или имеют уродливую форму. Через несколько лет у деревьев могут отмирать даже ветви.

## 2.5 Эссенциальные ультрамикроэлементы

**Селен.** Среднее содержание селена в растениях находится в пределах 0,01–10,0 мг/кг сухой массы. Максимальное количество этого элемента содержится в растениях зерновых культур, меньше его в корне- и клубнеплодах. Основным источником селена для питания растений служит почва. Но некоторые растения, выращиваемые в питательном растворе с низким содержанием элемента, могут поглощать его непосредственно из атмосферы. В процессе поглощения селена корневой системой растений важную роль играют ионообменные процессы. Тем не менее, экспериментальные данные указывают и на активное всасывание корнями соединений селена из почвы или питательного раствора. При этом избыток соединений селена связывается органическими кислотами и выводится из растений. Этот элемент в растениях находится в виде следующих соединений: элементарного селена, селенатов, селенитов, аналогов серосодержащих аминокислот и селенопептидов. Селен выполняет жизненно важные функции растительного организма. В частности, этот элемент влияет на ряд гликолитических и дыхательных ферментов. Наличие селена в среде является необходимым условием биосинтеза формиаатдегидрогеназы. Этот элемент активизирует также фермент фумаразу. Имеются данные о его положительном влиянии на активность нитратредуктазы. Селен снижает частоту мутаций у растений и стимулирует деление клеток. Этот элемент может замещать серу в метионине и цистеине. При этом первоначально синтезируется селенометионин, который далее преобразуется в селеноцистеин, селеноцистатин, или при деметилировании в селенометилселеноцистеин. Последний, взаимодействуя с глутамином, образует глутамилселенометионинселеноцистеин. Активный

синтез этих небелковых аминокислот наиболее характерен для растений-аккумуляторов селена. В растениях, накапливающих сверхвысокое количество селена, кроме пречисленных выше аминокислот обнаружены селенометилцистеин, селеногомоцистеин, глутамин-селенометилселеноцистеин, диметилдиселенид. Большинство растений синтезируют селеноцистеин, селенометионин, селенометионинселеноксид, селенометилселенометатион, селеноцистеин-селенистую кислоту селенопропилселеноцистеинселеноксил.

Селен может замещать серу и у некоторых ферментов. К ним относится *p*-галактозидаза, окситоцид и специфический железосерный белок – путидаредоксин. Этот белок необычен тем, что его сера не входит в состав полипептидной цепи, а представлена двумя атомами кислотолабильной серы, которые легко заменяются двумя атомами селена. Соединения селена активируют папаин и дегидрогеназу 3-фосфоглицеринового альдегида. Это служит указанием на влияние селеноорганических соединений на процессы гликолиза и гидролиза белков в растениях. Селен участвует в реакциях образования хлорофилла, синтезе трикарбоновых кислот, а также в метаболизме длинноцепочных жирных кислот. Все это, а также присутствие в растительных клетках ферродоксинов, содержащих вместо серы селен, свидетельствует об участии этого элемента в процессах фотосинтеза. Селен оказывает антагонистическое влияние на поглощение и транспорт тяжелых металлов растениями, повышает устойчивость к водному стрессу, соле- и засухоустойчивости. Как избыток, так и недостаток селена в питательной среде одинаково отрицательно сказываются на росте и развитии растений. При избытке селена наблюдается накопление свободных растворимых аминокислот и торможение синтеза белка.

**Ванадий.** Высшие растения содержат ванадия в среднем около 1,0 мг/кг сухой массы. Пределы же его накопления в растениях значительно колеблются и обусловлены, главным

образом, видовой принадлежностью и общей экологической обстановкой. Наиболее богаты этим элементом бобовые растения, наименее – плодово-ягодные культуры, злаковые занимают промежуточное положение между ними. Больше ванадия содержится в корнях и листьях, меньше – в стеблях и семенах. Богаты этим элементом клубеньки бобовых растений; содержание ванадия в них достигает 3–4 мг/кг сухой массы вещества.

Ванадий относится к числу жизненно важных элементов для растений. Функции этого элемента прежде всего связаны с фиксацией атмосферного азота, дыхательным газообменом, фотосинтетической деятельностью, липидным, нуклеиновым и углеводным обменами растения. Он участвует в синтезе нуклеотидов, повышает интенсивность фотосинтеза, увеличивает содержание хлорофилла и фотосинтетическую активность хлорофилла. Ванадий ингибирует рибонуклеазу, тем самым тормозит разрушающее действие этого фермента на генетическую структуру клетки. Он активизирует процесс удаления гистонов из хроматина ядер клеток, что создает благоприятные условия для активного течения биохимических процессов при прорастании семян.

Ванадий положительно влияет на активность нитратредуктазы и накопление белка в растениях. Он необходим почвенным свободноживущим микроорганизмам и клубеньковым бактериям, таким образом принимая непосредственное участие в фиксации ими молекулярного азота.

**Йод.** Среднее содержание йода в растениях составляет 0,42 мг/кг сухой массы, а колебания достигают величин порядка 0,01–2,50 мг/кг, т. е. различаются в 250 раз. Наибольшие количества йода концентрируются в подземных органах – корнях и корневищах. Из надземных органов растения наивысшим содержанием микроэлемента характеризуются листья по сравнению со стеблями и зерном. Йод в растениях входит в состав структурных компонентов клетки и прини-

мают непосредственное участие в важнейших метаболических процессах. Он присутствует в составе аминокислот, пептидов, полипептидов и белков. Кроме того, йод является компонентом биологически высокоактивного соединения — гормона тироксина (тетрайодтиронина). Являясь активным донором или акцептором электронов и создавая сильное электромагнитное возмущение, ионы йода могут оказывать косвенное, неспецифическое воздействие на активность ферментов и на связанные с их деятельностью окислительно-восстановительные, транспортные или гидролитические и синтетические процессы метаболизма растений. Йод изменяет вязкость протоплазмы, количество белков, их структурные и конформационные свойства, а вместе с этим и водный режим растений. Этот элемент оказывает воздействие и на продуктивность фотосинтеза, изменяя состояние воды в растениях и активируя биосинтез пластидных пигментов, основу которых составляют белковые соединения. Кроме того, не исключено и прямое действие ионов йода, обладающих сильными физическими характеристиками и переменной валентностью, на реакции фотосинтеза, связанные с переносом электронов. Йод, участвуя непосредственно в азотном обмене и окислительно-восстановительных процессах, оказывает влияние на углеводный обмен и интенсивность фотосинтеза. Повышая общий уровень фотосинтетической активности растений, он усиливает ростовые процессы и продуктивность.

**Бром.** Содержание брома в растениях колеблется в пределах 0,004–40 мг/кг сухой массы. Содержание этого элемента в растениях не всегда коррелирует с его концентрацией в почвенном растворе, а также не зависит от типа почв, степени их дренированности или величины рН. Однако известно, что растения легко извлекают бром из почв, если последние обогащены им. Брома требуется высшим растениям примерно в 10 раз меньше, чем хлора. Этот элемент может частично замещать необходи-

мый растениям хлор, поэтому его избыток токсичен для них. Микродозы брома стимулируют поглощение растениями элементов минерального питания, оказывают положительное влияние на интенсивность фотосинтеза и активность окислительных ферментов. Этот элемент принимает непосредственное участие в процессе высвобождения кислорода хлоропластами. Симптомы токсикоза, вызванного бромом, сходны с влиянием избытка солей; в частности, типичен хлороз с последующим некрозом листьев.

**Литий.** Среднее содержание лития у двудольных растений равно 1,33 мг/кг, у однодольных – 0,85 мг/кг сухой массы. Максимальное содержание этого элемента установлено у растений, произрастающих на солонцах, солончаках и других почвах с повышенным содержанием щелочных металлов. В то же время следует отметить, что литий относится к элементам, имеющим барьер поглощения. Стимулирующие воздействия этого элемента на различные растения проявляются при его содержании в питательном растворе в количестве 0,018–1,18 ммоль-эк/л, а угнетающие – 1,43–11,8 ммоль-эк/л.

Литий структурно не входит в состав каких-либо биологических соединений, однако он является активным регулятором метаболических процессов. Важнейшей стороной физиологической роли лития является его участие в метаболизме азотсодержащих веществ, в том числе белков и генетически связанных с ними нуклеиновых кислот. Литий оказывает влияние на содержание и гетерогенный состав белков и нуклеиновых кислот, ферментативную активность важнейших энзимов, связанных с белково-нуклеиновым обменом – глутамат-дегидрогеназы, аминоксил-т-РНК-синтетазы, рибонуклеазы. Под воздействием лития значительно возрастает активность нитратредуктазы – ключевого фермента азотного обмена растений. Литий положительно влияет на структуру нуклеиновых кислот благодаря его способности образовывать с ними комплексные соединения. Нейтрализуя отрицатель-



ный заряд фосфатных групп ДНК, он способствует стабилизации вторичной ее структуры. Одновременно литий упорядочивает и стабилизирует структуру транспортной РНК, тем самым защищая его от гидролитического действия нуклеаз. Следовательно, одной из возможных причин воздействия этого элемента на нуклеиновый обмен является его влияние на активность ферментов, связанных с распадом и синтезом нуклеиновых кислот. Одной из важнейших специфических сторон физиологической роли лития является его способность регулировать биосинтез алкалоидов и их предшественников. В частности, под воздействием этого элемента в растениях повышается содержание никотина и алкалоидов – атропина, гиосциаминина. В пользу участия лития в биосинтезе алкалоидов свидетельствует также тот факт, что многие литиефилы относятся к алкалоидным растениям. Имеются сведения о положительной роли лития в углеводном обмене растений. В частности, под воздействием этого элемента повышается активность фермента сахарозосинтетазы в направлении расщепления сахарозы и образования уридиндифосфатглюкозы и аденозиндифосфатглюкозы. Под влиянием лития усиливается фосфорилитическое расщепление крахмала с участием фермента фосфорилазы. Литий повышает фотохимическую активность хлоропластов, интенсивность дыхания и положительно влияет на накопление в растениях аскорбиновой кислоты.

Ион лития имеет наименьший радиус среди всех щелочных металлов, однако в результате сильной гидратации радиус его увеличивается. Поглощение таких гидратированных ионов ведет к увеличению количества свободной и связанной воды в клетках растений. Под влиянием сильно гидратированного иона лития изменяются коллоидно-химические свойства протоплазмы, повышается водоудерживающая способность внутриклеточной жидкости, возрастает засухо- и жароустойчивость растений.

**Фтор.** Содержание фтора в растениях колеблется от 0,001 мг до нескольких сот миллиграммов на кг сухой массы. К растениям, отличающимся особенно большим накоплением этого элемента, относятся чай, содержащий фтор в количестве 75–100 мг/кг, и петрушка – 30–35 мг/кг сухой массы. Фтор поглощается как корневой системой, так и листьями. Растворимые формы этого элемента поглощаются из почвы корнями растений пассивно и легко переносятся в растительных тканях. В газообразной форме (HF) он поступает в растения через устьица листьев, а фториды, находящиеся в виде твердых частиц, поглощаются всей поверхностью надземных органов.

Фтор для растений является типичным ультрамикрэлементом. В низких концентрациях он оказывает положительное влияние на рост, развитие и продуктивность растений. Фторрегулирует ряд ферментов азотного и углеводного обменов. Как компонент фторацетата, этот элемент принимает участие в конверсии (обмен, изменение, превращение) цитрата. В то же время соединения фтора чрезвычайно токсичны для растений. Наиболее значительное их влияние на метаболизм растений проявляется в снижении темпов поглощения кислорода и ассимиляции элементов питания, уменьшении содержания хлорофилла и каротиноидов; ингибировании синтеза углеводов; подавлении функции пиррофосфатазы, изменении метаболизма клеточных органелл, повреждении ДНК и РНК, синтезе фторацетата – наиболее токсичного соединения фтора.

## 2.6 Неэссенциальные ультрамикрэлементы

К неэссенциальным микроэлементам относят BaBe-BiWGdGaHfGeHoDyEuAuInIrYbYCdLaLuA-sNdNiNbSnOsPdPtPrRaReRhHgRbRuSmPbAgScSrSbTlTaTeTb-TiThTmUCsCeZrEr. Наиболее изученными из ультрамикро-

элементов в растений являются вольфрам, кадмий, барий, бериллий, висмут, мышьяк, никель, рубидий, свинец.

**Вольфрам.** Содержание вольфрама в растениях колеблется от 0,001 до 100 мг/кг и в среднем составляет 0,15 мг/кг сухой массы. Растения легко усваивают этот элемент из почвенного раствора. Поэтому концентрации вольфрама повышены в растениях, произрастающих на обогащенных этим элементом почвах. Растения способны поглощать вольфрам как в виде катиона, так и в форме аниона ( $WO_4^{2-}$ ), последнее имеет место на кислых почвах. Примерно 1/3 поглощенного корневой системой вольфрама перемещается в надземные органы растений и депонируется в стеблях и листьях. Вольфрам принимает участие в процессах циклического и нециклического фосфорилирования, оказывает положительное влияние на интенсивность фотосинтеза, биосинтез пластидных пигментов и участвует в функционировании электрон-транспортной цепи хлоропластов.

**Кадмий.** Содержание кадмия в растениях составляет 0,001–0,1 мг/кг сухой массы. В растениях, произрастающих на загрязненной этим элементом почвах, его содержание может возрастать в 100–400 раз. Кадмий поглощается как корневой системой, так и листьями. Свыше 90 % поступившего в корни кадмия транспортируется в надземную часть в катионной форме и лишь около 10 % – по ксилеме в виде органических комплексов. Кадмий входит в состав наиболее быстро разрушающихся тканей и структурных элементов клеток растения. Он, имея сильное сродство к сульфгидрильным и фосфатным группам, оказывает непосредственное влияние на обмен веществ. Под его влиянием усиливается синтез серосодержащих аминокислот цистина, цистеина и метионина. В то же время кадмий относится к исключительно токсичным элементам. При систематическом поступлении он накапливается в растениях и вызывает нарушения в обмене веществ, выражающиеся в том, что процессы распада начинают преобладать над процессами биосинтеза. Токсичность элемента не

противоречит его биологической необходимости. Кадмий, как и любой другой элемент, имеет «концентрационное окно», внутри которого он становится необходимым. Стимулирующий эффект кадмия наблюдается при его концентрации в питательном растворе  $10^{-5}$ М. Такие низкие концентрации данного элемента стимулируют всхожесть, энергию прорастания и повышают силу роста семян и благотворно влияют на рост, развитие и продуктивность растений.

**Барий.** Фоновое содержание бария в растениях варьирует в пределах 0,01–250 мг/кг сухой массы, достигая наибольших значений в листьях злаков и бобовых и наименьшее – в зерне и фруктах. Поглощение этого элемента корневой системой связано как с конвективным переносом, так и с обменной диффузией. Его потребление во многом зависит от реакции среды: с подкислением этот процесс возрастает, а подщелачивание, наоборот, ограничивает его.

В процессах метаболизма барий ведет себя подобно кальцию. При очень низких концентрациях этот элемент повышает энергию прорастания и всхожесть семян, урожай плодов, их сахаристость и содержание аскорбиновой кислоты. Однако при избыточном поступлении бария в растения, порядка 220–250 мг/кг золы, наблюдается бариевый токсикоз: растения становятся карликовыми, листья приобретают светло-бледную окраску, урожай снижается.

**Бериллий** входит в состав сухого вещества как высших, так и низших растений. В естественных условиях его содержание в растениях колеблется в пределах 0,001–0,4 мг/кг сухой массы. Бериллий поступает в растение в ионной форме через корни и диффундирует латерально по апопласту. Преобладающую часть этого элемента корневая система поглощает пассивно, но при низких его концентрациях в почвенном растворе поглощение носит активный характер. Установлено положительное влияние микроколичеств бериллия на жизнедеятельность почвенных микроорганизмов, а также рост и развитие растений. Стимули-

рующее действие бериллия усиливается, когда в среде не хватает магния. Это дает основание предполагать, что этот элемент частично выполняет биологические функции магния. Концентрации бериллия в питательном растворе порядка  $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  М уже ядовиты для большинства растений. При таких количествах бериллий тормозит прорастание семян и потребление кальция и магния корнями, нарушает фосфорный обмен растений и разрушает некоторые протеины и ферменты. Симптомы бериллиевого токсикоза у растений: бурые недоразвитые корни и чахлая листва.

**Висмут.** Среднее содержание висмута в растениях не превышает 0,02 мг/кг сухой массы. Преобладающая часть – до 80 % поглощенного растениями висмута, – остается в самих корнях. Меньше его содержание в стеблях, листьях и еще меньше в генеративных органах. Физиологические функции висмута в растениях в настоящее время не выяснены. Установлено положительное влияние этого элемента на прорастание семян, площадь листьев, чистую продуктивность фотосинтеза и величину урожая.

**Мышьяк.** Содержание мышьяка в растениях, произрастающих на незагрязненных почвах, изменяется в пределах 0,009–1,5 мг/кг сухой массы. На загрязненных почвах растения могут накапливать экстремально высокие количества этого элемента свыше 6000 мг/кг сухой массы. В объяснении механизма положительного действия мышьяка на растения существуют два взгляда. Первый – соединения этого элемента, обладающие свойствами восстановителей, повышают активность окислительных ферментов в клетках растений, что создает благоприятные условия для роста и развития. Другое объяснение стимулирующего действия мышьяка на жизнедеятельность растений выражается в том, что он усиливает или задерживает развитие болезнетворных микроорганизмов в почве. По отношению к высоким концентрациям мышьяка растения классифицируют на три группы: 1) очень устойчивые (аспарагус,

картофель, томаты, морковь, табак, ежевика, виноград, малина); 2) среднеустойчивые (земляника, кукуруза, свекла, тыква, кабачок); 3) слабоустойчивые (лук, горох, огурцы, люцерна). Наибольшей резистентностью обладают бесхлорофильные растения. Систематическое применение соединений мышьяка вызывает угнетение роста и развития растений.

**Никель** широко распространен в растительном царстве. Причем, содержание его в растениях, растущих даже на незагрязненных почвах, может существенно изменяться, поскольку зависит как от вида, так и от экологических условий. Но все же количество никеля в большинстве культурных растений приблизительно одинаковое. Среднее его содержание в растениях, принадлежащих к семейству мятликовых, изменяется от 0,1 до 0,7 мг/кг; бобовых – от 1,2 до 2,7 мг/кг сухой массы. Большинство овощных культур, употребляемых в пищу человеком, содержат его от 0,2 до 4,0 мг/кг сухой массы. В среднем содержание никеля в овощах оценивается в 0,50 мг/кг сухой массы. Никель выводит растения из состояния покоя, регулирует образование гистонов, способствует перемещению азота и прорастанию семян. Под влиянием этого элемента изменяется активность фермента уреазы, катализирующей гидролиз мочевины, аргиназы, оксалоацетатдекарбоксилазы, пептидазы, енолфосфопируват-аденозинтрифосфатпиролазы, нитратредуктазы и гидратазы. Никель является стабилизирующим фактором для антоциановых ферментов, действие которого связано с резким активированием аскорбинат- и фенолоксидаз. Этот элемент ингибирует в определенных условиях кислую фосфатазу. Никель участвует в процессе трансаминирования, ускоряет окисление гидрильных групп в дисульфидные. Входя в состав полярных липидов, никель стимулирует процесс фотосинтеза.

**Рубидий.** Содержание рубидия колеблется от  $0,8 \cdot 10^{-2}$  до  $1,2 \cdot 10^{-2}$  % сухой массы. Преобладающая часть этого элемента находится в вегетативных органах растения. Как правило, со-

держание рубидия в растениях выше, чем в почвах, на которых они произрастают. Это хотя и косвенно, но все же указывает на необходимость рубидия для роста и развития растений. Рубидий, изменяя коллоидное состояние цитоплазмы, регулирует интенсивность фотосинтеза, биосинтез углеводов и белка. Этот элемент может отчасти замещать позиции ионов калия во многих соединениях, но не может замещать его в процессах метаболизма.

**Свинец.** Природное содержание свинца в растениях колеблется в пределах 0,001–10,0 мг/кг сухой массы. Зерновые могут содержать этот элемент в количестве 0,01–7,50 мг/кг; фрукты – 0,03–0,4; овощи – 0,01–1,3 мг/кг. В растениях, выращенных на почвах с избытком свинца, его содержание в 2–5, а иногда и в 10 раз превышает фоновое. Содержание свинца в растениях зависит от множества факторов: систематического положения растений; условий среды обитания; фазы развития; возраста. Концентрация этого элемента в растениях носит акропетальный характер. Она убывает в рядах: корни > листья > стебли > плоды (семена) для травянистых растений; корни > кора > листья > древесина > плоды (семена) для древесных растений. Наименьшее содержание свинца отмечается в репродуктивных органах растений (плоды, семена), что связано с деятельностью защитных механизмов, препятствующих поступлению тяжелых металлов в эти органы.

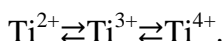
Основная часть свинца поступает в растения в результате пассивного поглощения корнями. Свинец, поглощенный корнями, откладывается в клеточной стенке в виде кристаллов нерастворимых фосфатных комплексов. Из корневой системы в надземные органы поступает лишь незначительное количество этого элемента – не более 3–5 %.

Хотя нет достоверных данных о необходимости свинца для жизнедеятельности растений, однако имеется значительное количество сообщений о стимулирующем действии на их рост низких концентраций этого элемента в питательной сре-

де. Более того, описаны эффекты торможения метаболизма растений, возникающие из-за низких уровней содержания свинца. В большинстве случаев свинец ускоряет прорастание семян и синтез углеводов в растениях.

**Титан.** Содержание титана в растениях в большинстве случаях колеблется от 0,05 до 5000 мг/кг сухой массы. Коэффициент биологического поглощения, вычисленный из соотношения титана в золе надземной массы растений к содержанию в почвах, как правило, меньше единицы.

Двух-, трех- и четырехвалентные ионы титана легко переходят друг в друга:



Особый интерес представляют соединения  $\text{Ti}^{3+}$ , для которых в зависимости от условий среды наблюдается как понижение, так и повышение валентности. Вследствие этого возможно участие титана в разнообразных окислительно-восстановительных реакциях в организме. Экспериментально установлено положительное влияние этого элемента на биосинтез и фотосинтетическую активность хлорофилла в листьях растений. Входя в состав липидов растительных клеток, титан играет важную роль в процессе фотосинтеза. Титан оказывает положительное влияние на интенсивность циклического и нециклического фотофосфорилирования в листьях растений. Все это приводит к большому накоплению в листьях восстановленных интермедиатов и макроэргических фосфатов, что в свою очередь благотворно влияет на продуктивность растений.



### 3 АГРОБИОХИМИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА КУБАНИ

#### 3.1 Агробиохимические аспекты содержания микроэлементов в почвах Краснодарского края

Научной основой эффективного использования микроудобрений является система их применения, базирующаяся на объективных данных о наличии, формах, подвижности, миграции микроэлементов в почве и потребности в них растений.

**Бор.** Кларк бора в рисовых почвах равен 39,9 мг/кг. Валовое его содержание в пахотном 0–20 см слое этих почв колеблется от 35,1 до 45,4 мг/кг, в подпахотном – от 32,4 до 40,7 мг/кг (таблица 2; Шеуджен А.Х., Ашинов Ю.Н., Чехович Э.Е. и др., 2004).

Таблица 2 – Содержание валового бора и формы его соединений в почвах рисовых полей Кубани, мг/кг

Бор	Слой почвы, см	Лугово-черноземная	Луговая	Аллювиальная луговая	Аллювиальная лугово-болотная
Валовой	0–20	45,4	38,5	35,1	40,6
	20–40	40,7	32,4	32,9	36,4
Кислото-растворимый	0–20	6,24	6,02	5,38	5,20
	20–40	6,06	5,88	5,31	5,18
Водорастворимый	0–20	0,92	0,83	0,76	0,98
	20–40	1,24	0,90	0,79	1,00

Больше его содержит лугово-черноземная и луговая почвы, меньше – аллювиальная луговая и аллювиальная лугово-болотная. Для валового бора характерно относительное

его увеличение в пахотном слое почвы. Коэффициент накопления бора для рисовых почв в среднем составляет 1.1. Такое перераспределение общих запасов бора по почвенному профилю, по мнению Ю.Н. Казачкова (1975), происходит преимущественно за счет ортштейнообразования.

В кислотную (20 % HCl) вытяжку переходит незначительное количество элемента, в среднем 5,71 мг/кг, что примерно составляет 15 % от запасов бора в почве. Кислоторастворимый бор довольно равномерно распределен по почвенному профилю. В пахотном слое почвы он связан с органическим веществом, в подпахотном – преимущественно с гидратированными гидроокисями железа и алюминия, поэтому менее доступен для питания растений. В водную вытяжку бора переходит в 6–7 раз меньше, чем извлекается 20 % раствором HCl. Это свидетельствует о недоступности растениями риса и сопутствующим культурам рисового севооборота основных запасов этого элемента в почве. Особенно бедны водорастворимым бором аллювиальная луговая и луговая почвы. Несколько лучше обеспечены им аллювиальная лугово-болотная и лугово-черноземная почвы.

Валовое содержание бора в почве, как и всякого другого элемента, далеко не всегда является показателем ее плодородия в отношении данного элемента. Наибольший интерес с агрономической точки зрения представляет определение не общего содержания бора, а доступных растениям его форм. В литературе еще нет достаточно разработанной методики определения различных форм бора, нет единого взгляда и по отношению к самим формам микроэлемента. Так С.А. Барбер (1988) различает: 1) бор почвенного раствора; 2) бор, адсорбированный твердой фазой почвы; 3) бор минералов. Н.Ф. Ермоленко (1966) по доступности растениям бор почвы подразделил на: 1) водорастворимый; 2) кислоторастворимый; 3) кислотонерастворимый. По его данным, к кислотонерастворимым относятся соединения бора с кальцием, магнием, например, ашарит, турмалин, датолит, а также ряд силикатных

пород, содержащих бор в кристаллической решетке. Наиболее растворимыми природными соединениями бора он считает бору и ортоборную кислоту. А.П. Виноградов (1957) по месту локализации выделяет бор: 1) почвенного раствора; 2) адсорбированного на глинистых минералах и полуторных окислах; 3) органического вещества; 4) в составе почвенных минералов. По нашим данным, бор в почве встречается в форме борной кислоты  $H_3BO_3$  и борат-иона  $BO_3^{3-}$ , которые связаны со щелочными и щелочноземельными металлами, органическим веществом, глинистыми минералами и полуторными оксидами. Указанные соединения в разной степени участвуют в питании растений, но наиболее усвояемыми являются водорастворимые соли борной кислоты щелочных и щелочноземельных металлов. На долю этой фракции приходится в среднем 10 % от общего количества бора в почве. В областях с борным засолением количество водорастворимого бора значительно увеличивается и нередко составляет около 80 % общего количества (Овчинников А.М., 1970). По данным Я.В. Пейве (1961), в дерново-подзолистых почвах содержится бора 0,08–0,38 мг/кг, черноземах – 0,38–1,58, сероземах – 0,23–0,62, каштановых почвах – 0,3–0,9 и в бурых почвах – 0,38–1,95 мг/кг. Наименее обеспечены подвижным бором почвы Нечерноземной зоны России и орошаемые почвы.

Как свидетельствуют Е. В. Тонконоженко и М. И. Хлюпина (1973), почвы Краснодарского края характеризуются слабой подвижностью бора. Содержание водорастворимых форм этого элемента в различных почвах края изменяется в пределах 0,31–5,90 мг/кг. В засоленных почвах пойм–дельт степных рек иногда его накапливается до 37 мг/кг (Тонконоженко Е.В., 1966). Мало растворимого бора в серых и бурых почвах предгорной и горной зон Краснодарского края, имеющих слабокислую или кислую реакцию. Из этих почв водорастворимые соединения бора подвержены прогрессирующему выщелачиванию (Тонконоженко Е.В., Хлюпина М.И., 1973).

По обеспеченности водорастворимым бором почвы Краснодарского края Е.В. Тонконоженко (1973) разделил на шесть групп (рисунок 1). В первую группу отнесены почвы, имеющие менее 0,65 мг/кг подвижного бора, – черноземы долинные, луговые и аллювиально-луговые, серые лесные суглинистые почвы. Почвы этой группы легкие, с малым содержанием гумуса. Черноземы карбонатные малогумусные, лесостепные и горно-лесные серые, горно-лесные перегнойно-карбонатные типичные и бурые почвы имеют бора 0,65–0,90 мг/кг. Черноземы среднегумусные, малогумусные слабовыщелоченные и выщелоченные, черноземы слитые, перегнойно-карбонатные выщелоченные почвы имеют 0,90–1,25 мг/кг бора. В группу почв с содержанием 1,25–1,85 мг/кг водорастворимого бора вошли черноземы слабогумусные и каштановые почвы.

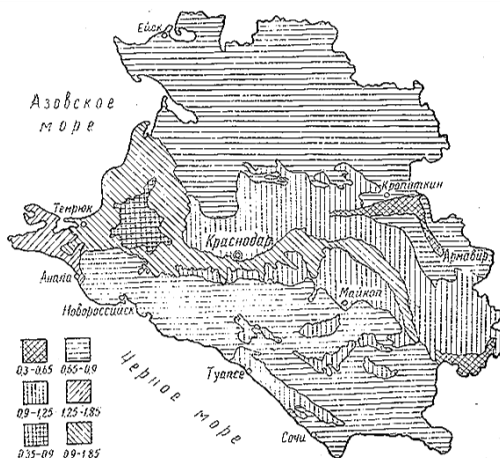


Рисунок 1 – Картограмма содержания подвижного бора в почвах Краснодарского края, мг/кг

В группу с содержанием 0,90–1,85 мг/кг бора Е. В. Тонконоженко (1973) отнес почвы поймы–дельты реки Кубани. В солонцеватых почвах, встречающихся отдельными пятнами, подвижного бора до 25–37 мг/кг. Аллювиально-луговые почвы дельты Кубани имеют 0,35–0,90 мг/кг подвижного бора. Как показали наши исследования, в почвах рисовых полей Кубани содержание водорастворимого бора находится в диапазоне 0,78–1,86 мг/кг. По данным Е.К. Кругловой, М.М. Алиевой и В.Ш. Разаковой (1970), в орошаемых почвах уменьшается количество водорастворимого бора. В неорошаемых почвах этой формой бора наиболее обогащены верхние горизонты. В солончаках количество бора повышено по всему профилю и особенно в корке. Распределение бора по почвенному профилю часто зависит от механического состава почв и содержания гумуса.

По степени обеспеченности усвояемым бором Я.В. Пейве (1961) делит почвы на пять групп: 1) почвы, обеспеченные бором. Растения развиваются нормально и не требуют внесения борных удобрений; 2) почвы со слабо выраженным недостатком бора. Растения развиваются и цветут нормально, но дают пониженный урожай семян; 3) почвы со средневыраженным недостатком бора. У растений цветение и оплодотворение протекают ненормально. Урожай семян резко снижен; 4) почвы, имеющие острый недостаток бора. У растений наряду с нарушением процессов цветения и оплодотворения, увядают листья и отмирают точки роста. Растение вынуждено образовывать новые точки роста; 5) полное или почти полное отсутствие бора в питании растений, что вызывает полную или частичную гибель.

Подвижность бора в почвах определяется такими ее показателями как механический состав, содержание органических веществ, реакция почвенного раствора, состав обменных катионов, водный и солевой режимы. Реакция почвенного раствора и его катионный состав являются важнейшими. По данным

Я.В. Пейве (1980), к факторам, способствующим увеличению подвижности в почве и доступности растениям бора, относятся: внесение органических и физиологически кислых минеральных удобрений, минерализация борсодержащих органических веществ, снижение концентрации кальция в питательной среде, повышение интенсивности образования кислых корневых выделений у растений. К факторам, уменьшающим подвижность в почве и доступность растениям бора, он относит: известкование кислых почв в повышенных дозах, сопровождающееся образованием комплексных соединений бора с полугорными окислами; закрепление бора микроорганизмами, находящимися в почве, и образование борорганических соединений; повышение концентрации ионов кальция в почвенном растворе, приводящее к неблагоприятным соотношениям кальция и бора в питательной среде.

Длительное затопление рисовых полей сопровождается развитием восстановительных процессов в почве, способствует переходу труднорастворимых соединений бора в водорастворимые (Тонконоженко Е.В., 1966). Однако, из-за вымывания последних со сбросными и фильтрационными водами, почвы обедняются водорастворимым бором (Багдасаров А.Г., 1977; Багдасаров А.Г., Местер И.М., 1991) и в целом баланс бора в почвах рисовых полей Кубани отрицателен (Алешин Е.П., Щукин М.М., Шеуджен А.Х., 1987). По обеспеченности водорастворимым бором почвы можно расположить в следующем убывающем ряду: лугово-болотная, лугово-черноземная, луговая, аллювиальная луговая.

На рост и развитие растений значительное влияние оказывает концентрация микроэлементов в оросительной воде, поэтому при определении пригодности воды для орошения необходимы сведения о ее микроэлементном составе. Согласно имеющимся данным, содержание бора в речных водоемах может колебаться от 0,000003 до 0,0002 % (Войнар А. И., 1962). Поверхностные воды Краснодарского края

различны по содержанию бора. В водах рек степной части края в среднем его содержится около 316 мкг/л с колебаниями от 161 до 483, реки северных склонов Кавказских гор содержат около 141 мкг/л, с колебаниями от 65 до 400 (Тонконоженко Е.В., 1973).

Особенностью бора является большая неравномерность его распределения по растению. Больше всего он накапливается в листьях и цветках, меньше – в корнях и совсем мало в стеблях растений. Высокое содержание бора в листьях А.П. Кибаленко (1973) связывает с его синтетическими функциями. В самих же листьях бор содержится больше всего в местах, отдаленных от водопроводящей ткани (Власюк П.А., 1969). В паренхиме листовых пластинок бора больше, чем в паренхиме черешков и сосудисто-волокнистых пучков (Харченко Н.А., 1988).

У кукурузы минимум бора был отмечен в стеблях у основания – 0,93–3,92 мг/кг. С продвижением к верхушке стебля содержание элемента постоянно возрастало: в средней части – 2,09–5,00, а в верхней – 6,88–8,01 мг/кг сухой массы. Аналогичная картина наблюдалась и в листьях (у основания – 23,71–37,17, в середине – 31,19–47,29, в верхней части – 30,48–48,26 мг/кг сухой массы). Наиболее богаты бором, по мнению В.Ф. Карякиной (1974), пыльца, завязи и тычинки.

Я.В. Пейве (1963) на основании многократных химических анализов вывел средние величины содержания бора в растениях: в зерне и соломе злаковых – 1–4 мг, в корнеплодах сахарной свеклы – 10–20, в семенах подсолнечника – 15–20 и в стеблях и листьях подсолнечника – 50–60 мг/кг сухого вещества. По данным Н.О. Дугласа (1988), оптимальное содержание бора в сухой массе злаковых культур составляет 18–30 мкг/г. Растения, по его данным, испытывают дефицит в этом элементе при наличии менее 10 мкг/г, а при содержании более 190 мкг/г сухого вещества, бор оказывает токсичное воздействие на растения. А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас

(1989) на основании обобщенных данных пришли к выводу, что оптимальное содержание бора в листьях различных растений составляет 10, дефицит 5–30, а избыток – 50–200 мг/кг сухой массы.

В зависимости от содержания бора в растениях и величины урожая вынос этого элемента сельскохозяйственными культурами колеблется от 20 до 270 г/га, в условиях Краснодарского края злаковыми отчуждается 30–60 г/га бора, люцерной – 103–620 г/га (Тонконоженко Е.В., 1973). Для создания 1 ц зерна озимой пшеницы требуется 1 г бора (Тавровская О. Л., 1991). В зерне риса содержится бора 0,7–7,7 мг/кг, в надземной вегетативной массе – 0,2–8,0, корнях – 2,5–4,2 мг/кг сухой массы. Вынос этого элемента урожаем риса составляет 25–35 г/га (Багдасаров А.Г., 1977; 1991; Багдасаров А.Г., Местер И.М., 1991; Тищенко И.В., 1975; Тонконоженко Е.В., 1973; Хлюпина М.И., 1973; Шеуджен А.Х., 1992).

Значительная часть бора, входящая в состав растения, накапливается в стенках клеток. Сравнительно много этого элемента содержится в ядрах и пластидах, наименьшее количество – в митохондриях, микросомах и надосадочной жидкости (Кибаленко А.П., 1976; Власюк П.А., 1969). Содержание бора в органоидах клетки в значительной степени зависит от обеспеченности растений этим элементом. Так, в опытах А.П. Кибаленко (1973) содержание его в органоидах клеток растений сахарной свеклы, нормально обеспеченных бором, было выше, чем при его недостатке: в ядрах – в 1,5 раза, в митохондриях – в 2,5 раза, в хлоропластах – более чем в 3 раза, в надосадочной жидкости – более чем в 5 раз (таблица 3).



Таблица 3 –Содержание бора в клеточных структурах листьев сахарной свеклы и табака, мг/кг сырого вещества

Органоиды клетки	Сахарная свекла		Табак	
	при борной недостаточности	при оптимальной дозе бора	при борной недостаточности	при оптимальной дозе бора
Крупные фрагменты	6,2	22,3	1,6	6,3
Мелкие фрагменты	11,4	41,2	14,2	50,6
Ядра	15,3	22,3	10,3	31,4
Хлоропласты	23,5	76,0	46,9	99,6
Митохондрии	9,7	25,0	32,2	60,0
Надосадочная жидкость	1,9	10,6	2,0	4,8

**Кобальт.** Важными факторами распределения и поведения кобальта в почве являются органическое вещество и содержание глинистых частиц. Кобальт концентрируется преимущественно в двух гранулометрических фракциях: илистой и мелкопылеватой, поэтому обычно почвы более тяжелого механического состава характеризуются лучшей обеспеченностью кобальтом. По мнению Н. Г. Зырина и Н. А. Титовой (1979), утяжеление механического состава и повышение запасов органического вещества приводит к закреплению кобальта в почве. Миграция элемента в почве в значительной степени зависит от смены окислительно-восстановительных условий, изменения рН и активности процессов гумусообразования.

Неравномерно распределен кобальт и в почвах Краснодарского края. По данным Е.В. Тонконоженко (1973), валовое содержание элемента в почвах изменялось от 7 до 26 мг/кг и в среднем составляло 10,9 мг/кг. В соответствии с содержанием

валового кобальта в 0–25 см слое почвы края Е.В. Тонконоженко (1973) объединил в ряд групп (рисунок 2). Наименьшее содержание кобальта (в среднем 5–10,5 мг/кг) в черноземах долинных, слабогумусных, каштановых почвах, луговых и аллювиально-луговых суглинистых и перегнойно-карбонатных почвах. В глинистых и тяжелоглинистых мало-гумусных и среднегумусных черноземах в среднем 10,5–12 мг/кг. В группу со средним содержанием кобальта 12–20 мг/кг вошли преимущественно почвы горной и предгорной зон, развивающиеся на породах, сравнительно обогащенных кобальтом – горно-лесные бурые, серые лесные почвы, перегнойно-карбонатные выщелоченные, а также черноземы слитые, лугово-черноземные и луговые солонцеватые глинистые и тяжелосуглинистые почвы.

Широкий диапазон колебаний валового кобальта является следствием большого разнообразия географических и физико-географических условий на территории Краснодарского края.

Результаты почвенного обследования Н.Г. Зырина, В. Д. Василевской и Ю.Н. Зборищук (1974) позволяют выделить в почвенном покрове бывшего СССР области с повышенным валовым содержанием кобальта – Кольский полуостров, Тиманский и Донецкий кряжи, средний и высокогорный Кавказ, горный Крым. В почвах этих областей содержится 10–25 мг/кг валового кобальта. Как следует из сводки Ю.А. Потатуевой (1964), в почвах штата Нью-Джерси (США) общее содержание кобальта колеблется в пределах 0,2–30,8 мг/кг, Западного Пакистана – 7,4–16,3, Израиля – 1,7–10,6, Индии – 4,0–78,0 мг/кг.

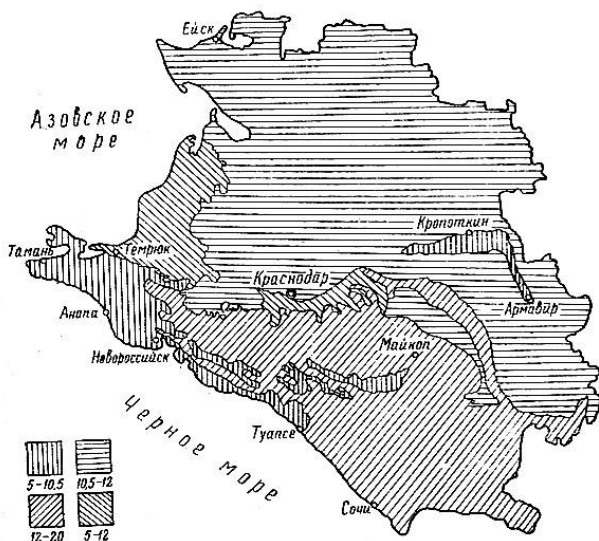


Рисунок 2 – Картограмма содержания валового кобальта в почвах Краснодарского края, мг/кг

Не существует единой общепризнанной классификации форм кобальта в почве. Так, П.А. Власюк (1969) констатирует лишь, что «он входит в состав почвенных алюмосиликатов, находится в поглощенном состоянии на поверхности минеральных и органических коллоидов». По мнению Я.В. Пейве (1963), кобальт в почве находится в легкорастворимой и обменной формах, в составе карбонатов органических веществ и глинистых минералов. Ю.А. Потатуева (1964) указывает в своем обзоре, что в почве кобальт может находиться в четырех формах: 1) водорастворимой; 2) легкообменной; 3) кислоторастворимой и 4) необменной. Н.Г. Зырин и А. А. Титова (1979) различают: 1) водорастворимые (водная вытяжка); 2) обменные и легкорастворимые (ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4 по Барону);

3) в составе карбонатов (экстракция 1 н. HCl до полного разрушения углекислых солей при равновесном значении  $pH=4,0$ ); 4) в составе органических веществ (разность между содержанием кобальта в 1 н. HCl вытяжке после и до обработки почв 30 %-м  $H_2O_2$ ); 5) в составе свободных окислов железа (разность между содержанием кобальта в вытяжке по Меру-Джексону из почв, обработанных  $H_2O_2$ , и количеством его в составе органических веществ); 6) в составе глинистых минералов (разность между содержанием кобальта в вытяжке 20 %-ной HCl из прокаленных почв и количеством его в составе органических веществ, окислов железа и карбонатов); 7) в составе первичных минералов (разность между валовым содержанием кобальта и количеством его в вытяжке 20 %-ной HCl после прокаливания почвы).

Потребление растениями кобальта из почвы возможно из разнообразных соединений, находящихся не только в почвенном растворе, но и в твердой ее фазе. Однако наиболее доступными для них все же являются легкорастворимые и обменные формы, охватываемые понятием «подвижный кобальт». Существует дифференцированный подход к выбору методов определения подвижных форм кобальта в почве в зависимости от типа почвы, ее свойств и агрохимической характеристики. Для дерново-подзолистых почв наиболее широкое распространение нашло определение подвижного кобальта с нитрозо-Р-солью в 1 н.  $HNO_3$  вытяжке по Я.В. Пейве и Г. Я. Ринькису. При анализе черноземов, каштановых и серых, используют ацетатно-аммонийный буферный раствор с  $pH 4,8$ , предложенный Н.К. Крупской и А. М. Александровой.

По данным А.А. Титовой (1978), примерно 95 % кобальта почвы закреплено органическим веществом в решетке глинистых минералов и окклюдируется полуторными окислами в труднодоступном для большинства растений состоянии и лишь 5 % этого элемента находится в обменной форме, доступной растениям. В почвенном растворе кобальт присут-

вует в виде солей азотной, серной и соляной кислот, которые и являются основными источниками питания растений.

Содержание подвижного кобальта в почвах России колеблется в пределах 0,04–10,4 мг/кг почвы (Ринькис Г.Я., Рамане Х.К., Паэгле Г.В., 1979). По данным Я.В. Пейве (1980), количество подвижного кобальта в дерново-подзолистых почвах составляет 0,1–3,0, черноземах – 1,1–2,2, сероземах – 0,9–1,5, каштановых – 1,1–6,0, бурых – 0,6–2,2 мг/кг почвы. По содержанию подвижного кобальта почвы Северного Кавказа располагаются в убывающем порядке следующим образом: горно-лесные бурые, лугово-черноземовидные, горно-лесные серые, черноземы слитые, черноземы выщелоченные малогумусные среднесуглинистые, черноземы обыкновенные малогумусные, слабогумусные и каштановые, перегнойно-карбонатные, черноземы долинные суглинистые (Садименко П.А., Белицина Г.Д., Бясов К.Г. и другие, 1981). Согласно результатам химического анализа Е. В. Тонконоженко (1973), в почвах Краснодарского края подвижного кобальта содержится 0,8–5,0 мг/кг. Различаются по количеству подвижного кобальта и почвы зоны рисосеяния Кубани. По нашим данным, подвижным кобальтом лучше обеспечена лугово-черноземная солонцеватая почва (1,26 мг/кг). Наиболее бедны им аллювиальная лугово-болотная (0,62 мг/кг) и аллювиальная луговая (0,75 мг/кг). Близки луговая, лугово-черноземная и перегнойно-глеевая, содержащие его меньше (0,89–0,96 мг/кг), чем лугово-черноземная солонцеватая, но значительно больше, чем луговая и аллювиальная луговая.

На рисунке 3 приведена картограмма содержания подвижного кобальта в почвах Краснодарского края (Тонконоженко Е.В., 1969, 1973). В группу с наименьшим количеством доступного кобальта (1–2 мг/кг) выделены черноземы долинные, перегнойно-карбонатные типичные, луговые и аллювиально-луговые легкие почвы. В группу со средним содержанием подвижного кобальта 2–2,5 мг/кг отнесены слабогумус-

ные черноземы и каштановые почвы, луговые солонцеватые, черноземы малогумусные карбонатные. В тяжелых почвах с более высоким содержанием гумуса, нейтральной или слабобокислой реакцией – черноземах малогумусных выщелоченных, слитых, среднегумусных, горно-лесных и лесостепных серых и лугово-черноземных почвах кобальта содержится 2,5–3 мг/кг. Наиболее высоким содержанием подвижного кобальта (3–4 мг/кг) отличаются горно-лесные бурые и выщелоченные перегнойно-карбонатные почвы. Почвы дельты р. Кубани имеют 1–2,5 мг/кг кобальта.

П.А. Власюк (1956; 1964) на основании своих полевых экспериментов пришел к выводу, что уровень содержания подвижного кобальта 1,7–2,5 мг/кг почвы недостаточен для получения хорошего урожая зерновых и пропашных культур, а также для обеспечения выращивания полноценных кормов.



Рисунок 3 – Картограмма содержания подвижного кобальта в почвах Краснодарского края

Наличие подвижного кобальта в почве зависит от ряда факторов, в первую очередь от ее гранулометрического состава. Как следует из обзора Ю.А. Потатуевой (1964), количество кобальта в почве по профилю увеличивается с глубиной, а по фракциям гранулометрического состава – от песка к глине. Глина, как правило, содержит в 7 раз больше данной формы кобальта, чем фракция песка. На значительную обедненность песчаных отложений подвижным кобальтом указывает также Е.М. Коробова (1981). По ее данным, песчаные отложения значительно беднее кобальтом (1,30 мг/кг), чем покровные суглинки и морена тяжелого гранулометрического состава (11,56 мг/кг). Значение гранулометрического состава почвы в обеспечении растений кобальтом, по мнению Ю. А. Потатуевой (1983), определяется содержанием в почве коллоидной фракции, связывающей микроэлемент в доступной для растений форме и предохраняющей, в известной мере, от вымывания или более прочного закрепления. На адсорбцию кобальта почвой, а, следовательно, доступность кобальта растениям значительное влияние оказывает реакция почвы – с увеличением карбонатности снижается подвижность кобальта (Кедров-Зихман О.К., 1957). На подвижность и доступность растениям кобальта определенное влияние оказывает гумусированность почвы. По данным Н. Ф. Ермоленко (1961), при повышении содержания гумуса в почве подвижность кобальта уменьшается в связи с переходом его в малодоступные формы, связанные с органическим веществом. При изучении взаимодействия кобальта с гуминовыми кислотами почвы и торфа при различных значениях рН А.И. Агаповым (1968) установлено, что чем выше рН, тем больше кобальта связывается гуминовыми кислотами. Поэтому доступность кобальта снижается по мере перехода к нейтральным и щелочным почвам. По данным Б.А. Ягодина и И.В. Тищенко (1978), к факторам, способствующим увеличению подвижности в почве и доступности растениям кобальта,

относятся: снижение рН почвенного раствора, внесение физиологически кислых удобрений, обогащение почвы углекислым газом, разложение корневых и пожнивных остатков, внесение органических удобрений, усиление микробиологической активности. К факторам, уменьшающим подвижность в почве и доступность растениям кобальта, авторы относят известкование, поглощение микроэлемента почвенными коллоидами и гумусом с образованием внутрикмоплексных соединений. Определенное влияние на подвижность этого элемента оказывает окислительно-восстановительный потенциал почвы. При низких его значениях ( $E_h=50-100$  мВ) в почве образуются нерастворимые соединения кобальта – гидрокарбонаты, сульфиды, фосфиды (Ковда В.А., 1985).

Специфические условия, имеющие место на рисовом поле, в значительной степени влияют на подвижность кобальта. По данным О.А. Досеевой (1989), за период затопления количество подвижных форм этого элемента заметно снижается и оказывается значительно ниже, чем отмечалось первоначально.

В условиях орошаемого земледелия некоторое количество кобальта может вноситься с водой при поливе. В связи с этим в поливной воде содержание кобальта не должно превышать 1,0 мг/л, т. к. большая концентрация может отрицательно сказаться на продуктивности растений (Новиков В. М., Элин Э.Е., 1981). В поверхностных водах Краснодарского края кобальта содержится 1,2–2,4 мкг/л. При таких концентрациях кобальт не может служить существенным источником питания для растений, а тем более приводить к прогрессивному накоплению его в почве при орошении. Низкое содержание этого элемента в поверхностных водах объясняется тем, что при контакте воды с кислородом воздуха кобальт, окислившись, выпадает в виде гидрата, так как в речной и озерной водах рН в большинстве случаев находится в пределах 7,8–8,3 (Ермоленко Н.Ф., 1966). При наличии в



водах органических соединений такого снижения содержания в них кобальта не происходит из-за образования с ними внутрикомплексных соединений этого микроэлемента.

Для определения группового состава соединений кобальта использовали различные экстрагенты (таблица 4; Шеуджен А. Х., Ашинов Ю. Н., Чехович Э. Е. и др., 2004). Результаты химических анализов показывают, что по валовому содержанию кобальта в исследованных почвах имеются некоторые различия. Наибольшие запасы этого элемента наблюдаются в лугово-черноземной почве, наименьшие – в аллювиальной луговой; луговая и аллювиальная лугово-болотная почвы по этому показателю занимают промежуточные значения. Такое распределение, на наш взгляд, обусловлено различным исходным генезисом этих почв, поскольку, как правило, кобальт унаследован от материнских пород.

Содержание водорастворимых соединений кобальта незначительно во всех исследуемых образцах почв. Но здесь четко прослеживается та же закономерность – наиболее обеспечена этой формой кобальта лугово-черноземная почва, несколько ниже обеспечена луговая, а аллювиальная лугово-болотная и аллювиальная луговая почвы характеризуются наименьшим его количеством.

Наиболее доступный для растений кобальт извлекается из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором, в который переходят обменные и легкорастворимые соединения этого элемента.

Таблица 4– Общее содержание и групповой состав соединений кобальта в почвах рисовых полей, мг/кг

Кобальт	Экстрагент	Почва			
		луговая	лугово-черноземная	аллювиальная лугово-болотная	аллювиальная луговая
Валовой	HF + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17,20	17,58	16,76	16,22
Водорастворимые соли неорганических кислот и органические соединения	Вода	0,03	0,04	0,02	0,02
Обменный и легкорастворимый	Ацетатно-аммонийный буферный раствор	0,14	0,15	0,12	0,09
В составе карбонатов, непрочных адсорбированных соединений с окислами Fe и Al, глинистыми минералами, фульватов фракции 1а, труднообменных форм Co <sup>2+</sup> , Co(OH) <sup>+</sup> и свежесажденные гидроокиси Co(OH) <sub>2</sub>	1 н. HCl	1,16	1,24	1,07	1,05
Связанный необменно с органическим веществом	1 н. HCl после окисления органического вещества 30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,80	2,92	2,64	2,62
В составе полоторных окисей Fe, Al и Mn	Вытяжка по Меру-Джексону	8,95	8,86	9,04	8,26
В составе изоморфной примеси в глинистых минералах (кроме октаэдрических слюд), цеолитов, легкорастворимых алюмосиликатов и силикатов	20 % HCl	3,20	3,44	3,08	3,36
Входящий в состав первичных минералов	Остаток, не переходящий в 20 % HCl	0,92	0,93	0,79	0,82

По обеспеченности этой группой соединений исследуемые почвы составляют тот же ряд распределения, что и по двум предыдущим показателям. Доля подвижного кобальта, который включает в себя водорастворимые и обменные формы, составляет 0,68–1,08 % от валового содержания.

По содержанию кобальта в составе карбонатов и органического вещества ряд распределения почв идентичен: наиболее обеспечена лугово-черноземная и наименее аллювиальная луговая. Следует отметить, что аллювиальная лугово-болотная почва практически не отличается от аллювиальной луговой по этому показателю.

В составе полуторных окисей содержится 50,4–53,9 % кобальта от общего его содержания в почве. Причем, наибольшее количество этой группы соединений кобальта присутствует в аллювиальной лугово-болотной почве, что, возможно, связано с большим содержанием железа в ней по сравнению с другими. В составе минералов исследуемых почв наличие кобальта не превышает 25 %. В глинистых минералах его содержится 3,08–3,44 мг/кг, в первичных – 0,79–0,93 мг/кг.

Таким образом, запасы валового кобальта в почвах рисовых полей колеблются от 16,22 до 17,58 мг/кг, что несколько выше кларка этого элемента в почвах (10 мг/кг). Наиболее обеспечены им лугово-черноземные почвы, причем это наблюдается как по общему содержанию элемента, так и по легкоподвижным его формам. Наименее обеспечены кобальтом аллювиальные луговые почвы. Луговые и аллювиальные лугово-болотные почвы занимают промежуточное положение по этим показателям.

Кобальт в почвах рисовых полей преимущественно входит в состав полуторных окислов, на долю этой группы соединений приходится более половины от валового содержания. В глинистых и первичных минералах содержится 23,1–24,9 %, в органическом веществе – 15,8–16,6, в карбонатах –

6,4–7,1 % от валовых запасов кобальта в почвах. Наименьшая доля элемента содержится в обменных и легкорастворимых формах – 0,68–1,08 %.

**Медь.** Кларк меди в земной коре равен  $1 \cdot 10^{-2}$  %, почве –  $2 \cdot 10^{-3}$  %, морской воде –  $2 \cdot 10^{-6}$  %, растениях –  $2 \cdot 10^{-4}$  %, животных –  $1 \cdot 10^{-4}$  % (Виноградов А.П., 1957). Среди горных пород земной коры повышенные содержания меди свойственны основным горным породам, а пониженные – карбонатным (таблица 4; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

В глобальном масштабе содержание меди в почвах Земного шара измеряется от 0,1 до 3700 мг/кг, при этом максимум на кривой его распределения приходится на интервал 5-50 мг/кг. Лучше всего обеспечены медью красноземы и желтоземы, а песчаные и органические почвы характеризуются низким содержанием этого элемента (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Таблица 5 –Содержание меди в почвах России и стран ближнего зарубежья

Почвы	Содержание меди, мг/кг	
	пределы колебаний	среднее
Дерново-подзолистые	0,1–48	15
Серые лесные	5–39	15
Черноземы	7–58	30
Каштановые	0,6–20	10
Болотные	2–37	11
Торфяник верховой	1–5	3
Засоленные	4–42	27
Сероземы	5–20	11
Красноземы и желтоземы	27–140	76
Почвы тундры	2–23	9

Правда, содержание меди в почвах, относящихся к одному генетическому типу, весьма изменчивое. Нередко эти изменения более существенны, чем наблюдаемые различия между типами почв. Обобщение, сделанное В.А. Ковдой, И. В. Якушевской и А.Н. Тюрюкановым (1959), является хорошим тому подтверждением. В эталонном курском черноземе меди содержится 26 мг/кг, а в большинстве почв Северного Кавказа – 20-35 мг/кг (Рубилин Е.В., 1968; Тонконоженко Е. В., 1973).

Картограмма содержания валовой меди в почвах Краснодарского края приведена на рисунке 86 (Тонконоженко Е.В., 1973). В группу с наименьшим содержанием меди – 10–20 мг/кг – выделены суглинистые луговые и аллювиально-луговые почвы, перегнойно-карбонатные, черноземы долинные и каштановые почвы. К группе почв, имеющих 20–30 мг/кг валовой меди, отнесены черноземы слабогумусные, горно-лесные бурые и серые почвы. В группу почв, имеющих валовой меди 25–30 мг/кг, включены лугово-черноземные и луговые глинистые почвы, а также мало-гумусные карбонатные черноземы. В группу с содержанием меди 30-35 мг/кг выделены черноземы мало-гумусные слабощелоченные и щелоченные, черноземы слитые и средне гумусные. Небольшие массивы горно-лесных бурых почв южных склонов Кавказских гор имеют в среднем 35-60 мг/кг меди (Тонконоженко Е.В., 1973).

Относительно влияния почвообразовательного процесса на первоначальное распределение меди в почве имеются противоречивые данные. По свидетельству Г.М. Иванова (1978), в большинстве почв хорошо выражена биогенная аккумуляция микроэлемента. А.П. Виноградов (1957) не выявил накопления меди в горизонте А подзолистых почв бывшего СССР и отметил ее вынос из горизонта А<sub>2</sub>. В черноземах и каштановых почвах была обнаружена прямая связь между содержанием меди и гумуса. В дерново-подзолистых почвах Латвии, как показал Я.В. Пейве (1961), наблюдается обеднение медью элю-

виально-аккумулятивного и особенно элювиального горизонтов, и обогащение ее иллювиальной толщи. По данным К. И. Лукашева и Н. Н. Петуховой (1970), распределение микроэлемента в профиле почв Белоруссии выровненное. Между количеством меди и содержанием в почве гумуса четкой связи нет. На существенное перераспределение меди в дерново-подзолистых почвах нечерноземной зоны Российской Федерации указывает К. В. Веригина (1964). В профиле дерново-подзолистых и серых лесных почв меди меньше, чем в почвообразующей породе. Особенно обеднен элювиальный горизонт  $A_2$ . В профиле черноземов и лугово-черноземных почв медь более или менее равномерно распределена по всем горизонтам. Значительный вынос меди из верхней толщи дерново-подзолистых и серых лесных почв Урала отмечает М. А. Глазовская (1967). Напротив, в черноземах выявлена небольшая аккумуляция микроэлемента в перегнойно-аккумулятивном горизонте. Как установили А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989), в рендзинах Польши наблюдается два максимума в содержании меди. Первый максимум приурочен к горизонту  $A_1$  и выступает как следствие биогенной аккумуляции, второй – отмечен в горизонте  $BC$ , где накапливаются глинные минералы. При подзолообразовании и лессивировании происходит обогащение медью иллювиального горизонта. В процессе почвообразования происходит перемещение меди внутри почвенного профиля. Оно вызвано, с одной стороны, аккумулярующей деятельностью растительности, а с другой – обусловлено миграцией растворимых солей и тонкодисперсных частиц с нисходящим током влаги. Возможности биогенного накопления меди в почвах неодинаковые. Этот элемент больше аккумулируется в хорошо гумусированной и не затронутой элювиальным процессом почве по сравнению со слабогумусированной и подвергающейся оподзоливанию, лессивированию и осолодению. В почвах, где представлены оба эти процесса (аккумулятивный и элювиальный),

результатирующий эффект от бионакопления и элювиальных потерь очень часто бывает отрицательным, свидетельствуя об обеднении медью верхней части профиля. Об обогащении почвы медью судят, сравнивая величины содержания элемента в пахотном слое и горизонте С. Положительный баланс рассматривается как показатель аккумуляции элемента, отрицательный – как доказательство его выноса (Ильин В.Б., 1973).

Наряду с общим содержанием меди, особое значение имеют формы нахождения ее в почвах и, в первую очередь, степень доступности их растениям. А.П. Виноградов (1957) различает следующие формы меди в почвах: 1) водорастворимые соли; 2) обменнопоглощенные соли; 3) медь, связанная с органическим веществом; 4) медь, находящаяся в решетке почвенных минералов и прежде всего алюмосиликатов. В работе А.И. Перельмана и Е. Н. Борисенко (1962), освещающей геохимию меди в зоне гипергенеза, можно найти уточнение положений, высказанных А. П. Виноградовым.



Рисунок 4 – Картограмма содержания валовой меди в почвах Краснодарского края, мг/кг

По их мнению, первую фракцию следует рассматривать состоящей из солей двухвалентной меди – хлоридов, нитратов, сульфатов и комплексных органо-минеральных и минеральных соединений. Двухвалентная медь присутствует не только в окисленной, но и в восстановленной среде, поскольку для ее перехода в одновалентное состояние требуются весьма низкие значения восстановительного потенциала. Растворимые комплексы медь образует с гуминовыми кислотами. Они образуются также при взаимодействии основных карбонатов микроэлемента с содовым раствором. Во вторую фракцию входят ионы микроэлемента, адсорбированные гумусом, глинистыми минералами, гидроокислами марганца, кремнеземом. Однако не все адсорбированные ионы сохраняют способность к обмену. Как отмечали И. Н. Антипов-Каратаев и Г. М. Кадер (1947), высокогумусированные почвы и монтмориллонитовая глина поглощают медь в большом количестве и связывают ее очень прочно, причем значительная часть адсорбированных ионов может переходить в хемосорбционное, т. е. необменное состояние.

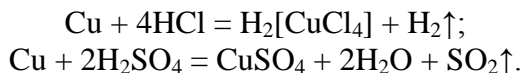
По М.В. Катылову (1965), содержащиеся в почвах формы меди могут быть также подразделены на четыре группы: 1) медь, входящая в кристаллическую решетку первичных и вторичных минералов почвы; 2) медь, находящаяся в соединениях с органическим веществом почвы; 3) медь, находящаяся в поглощенном состоянии на поверхности коллоидных частиц почвы; 4) водорастворимые формы меди. Как мы видим, существенных различий между системами разделения форм меди в почве, предложенными А. П. Виноградовым (1957) и М. В. Катыловым (1965), не имеется. В первую фракцию входит медь, связанная с органическим веществом (растворитель – 0,5 н. NaOH + 0,01 М ЭДТА), во вторую – медь органического вещества, частично полуторных окислов (растворитель – оксалат аммония,



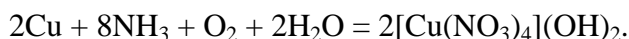
pH=3), в третью – медь, окклюдированная окислами железа (растворитель – 0,4 М оксалат аммония + цинк, pH=3,6), в четвертую – медь силикатов (растворитель – горячая HClO<sub>4</sub>). Более дифференцированно к формам меди в почве подходит Я.В. Пейве (1961). В частности, он различает следующие формы меди: 1) водорастворимая; 2) обменная; 3) медь труднорастворимых солей и окисей; 4) медьсодержащие минералы; 5) металлорганические соединения меди; 6) подвижная, или усвояемая растениями, медь. По нашему мнению, медь присутствует в почвенном растворе в форме ионов и хелатов, в почвенном поглощающем комплексе в форме обменно и прочно адсорбированных катионов, а также в органическом веществе, окклюдированных оксидах и минералах (Куркаев В.Т., Шеуджен А.Х., 2000).

Медь интенсивно сорбируется твердой фазой почв, особенно монтмориллонитовой минеральной частью ее коллоидно-дисперсной фракции (Аранбаев М., Чарыев А., 1980). Поскольку в монтмориллоните наряду с сорбцией наружной поверхностью частиц может иметь место обмен на ионы меди обменных ионов кристаллической решетки минерала, то связывание меди оказывается более прочным и она менее подвижна (Ермоленко Н.Ф., 1966). При взаимодействии с гумусовыми веществами почвы медь образует низкомолекулярные комплексы. Из них при взаимодействии ионов меди с фульвокислотами формируются соединения хелатного типа (при pH=6,0), подвижные и растворимые в кислой среде. Гуматы меди, образующиеся при pH менее 3,5, относятся к малоподвижным, накапливаются в кислой среде в почвах. То, что медь более прочно связана органическими веществами почвы, чем кальций и магний, говорит о внутрикомплексной ее связи, так как именно медь и другие тяжелые металлы с недостроенными внешними электронными оболочками атомов, с малым атомным объемом и большой плотностью заряда иона более склонны к образованию комплексных, в т. ч. и внутри-

комплексных соединений. Ионы меди реагируют с обменными катионами почвенного поглощающегося комплекса, вытесняя ионы алюминия и водорода. Они способны вступать в реакции с кислотами, которые поступают в почвы и почвообразующие породы с «кислотными» дождями и от различных производств:



Медь реагирует с аммиаком в почвенных растворах:



Она также взаимодействует с карбонатами, сульфатами с образованием комплексов типа  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В кислой среде почв возможны соединения:  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCO}_3$ , в нейтральной –  $\text{Na}_2[\text{CuCl}_4]$ ,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В щелочной среде могут образоваться  $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ . Гидроксид двухвалентной меди может реагировать с растворами сильных оснований, в результате образуются гидрокомплексы –  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{OH})_4]$  (Хабарова Т.В., Хабаров В.А., 1998).

Преобладающей в почве подвижной формой меди являются двухвалентные катионы, однако, могут присутствовать и другие ионные формы (рисунок 5; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Впрочем, ионы меди способны прочно удерживаться в обменных позициях как на неорганических, так и на органических веществах.

Процессы, контролирующие поведение меди, в большинстве почв связаны с адсорбцией, окклюзией и соосаждением, образованием органических хелатов и комплексообразованием, микробиологической фиксацией. Количество связанной микроорганизмами меди меняется в широких пределах и за-

висит от ее валовых запасов, свойств почвы и климатических условий (таблица 6; Lang J., 1972).

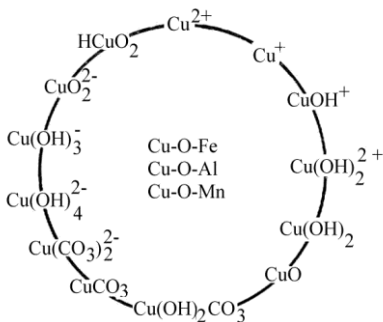


Рисунок 5 – Ионные формы, соединения и химические связи меди, проявляющиеся в почвах

Таблица 6 – Аккумуляция меди в биомассе микроорганизмов верхнего слоя почвы

Обеспеченность почв медью	Содержание меди в почве, мг/кг	Содержание меди в биомассе микроорганизмов, мг/кг
Низкая	43	0,004–0,028
Средняя	73	0,019–0,069
Высокая	270	0,22–0,60

Микробиологическая фиксация меди является важным звеном в ее экологическом круговороте. Она может иметь большое значение как для круговорота микроэлемента в почве, так и доступности их растениям. Расчеты, выполненные С.В. Летуновой и И.Ф. Грибовской (1975), показывают, что в

расчете на год, в течение которого сменяется в среднем 11 поколений микробиоты, в общий биологический круговорот включается около 80 кг/га меди. Возможны два главных типа поглощения меди микроорганизмами. Первый включает неспецифическое связывание катионов на поверхности клеток, в слоях слизи и на внеклеточных матрицах. Второй представляет собой внутриклеточное поглощение, зависящее от метаболического процесса. Входя в простетическую группу оксидаз, например, тирозиназы, полифенолоксидазы, лакказы, оксидазы аскорбиновой кислоты, являются необходимым элементом для микроорганизмов. Отсюда понятна ее причастность к разложению растительных и животных остатков и повышению содержания доступных растениям форм меди. С другой стороны, значительная аккумуляция меди микробиотой может привести к существенному уменьшению ее подвижных форм (Пошон Ж., Де Баржак Г., 1960).

Для питания растений особое значение имеет не валовое содержание меди, а количество ее подвижных форм в почве. Эта форма меди не является химически индивидуальным соединением, а характеризует наиболее растворимую часть валовых запасов меди, переходящую в вытяжки разбавленных кислот. Проведенные И.Н. Антиповым-Каратаевым (1947), Я. В. Пейве (1961) и М.В. Катальмовым (1957) исследования показывают, что содержание подвижной меди в почвах бывшего СССР в большинстве случаев колеблется в пределах 1–30 мг/кг. Наиболее бедны медью, извлекаемой 1 н. HCl, песчаные и супесчаные почвы (1,1–2,2 мг/кг). Суглинистые почвы значительно богаче медью (3,0–7,8 мг/кг). Каштановые почвы по содержанию подвижной меди близки к дерново-подзолистым суглинистым (6–14 мг/кг). Черноземы значительно богаче медью (7–30 мг/кг). Наибольшее содержание этого элемента обнаружено в красноземе и серых лесных суглинистых почвах (8–40 мг/кг).

Количество подвижной меди, переходящей в вытяжку 1 н. НСІ, в различных почвах Краснодарского края составляет 3–9 мг/кг. Минимально обеспечены подвижными формами меди в крае горные перегнойно-карбонатные почвы, черноземы долинныи и малогумусные карбонатные. Количество подвижной меди в них в среднем составляет 2,5–4,5 мг/кг. В группу с содержанием подвижной меди 4,5–5,5 мг/кг вошли черноземы слабогумусные, каштановые, горно-лесные бурые почвы. Наиболее многочисленная группа включает почвы со средним содержанием подвижной меди – 5,5–7,0 мг/кг. В нее входят луговые и аллювиально-луговые суглинистые почвы, черноземы малогумусные слабовыщелоченные и выщелоченные, среднегумусные горно-лесные и лесостепные серые почвы. В черноземах слитых и лугово-черноземных почвах среднее содержание подвижной меди – 7–9 мг/кг. Очень много подвижной меди – 9–20 мг/кг – имеют некоторые из горно-лесных бурых почв южных склонов Кавказских гор. В частности, почвы поймы и дельты р. Кубани подвижной меди в среднем содержат 2,5–5,5 мг/кг (рисунок 6; Тонконоженко Е.В., 1973).

По данным Я.В. Пейве (1961), факторами, увеличивающими подвижность почвенной меди, являются: 1) повышение концентрации водородных ионов в почве, т. е. подкисление; 2) внесение физиологически кислых азотных и калийных минеральных удобрений; 3) минерализация органического вещества микроорганизмами; 4) накопление в почве нитратов и аммиака. На кислых песчаных почвах, обладающих малой емкостью поглощения, медь может вымываться, что ведет к уменьшению валовых запасов этого элемента в почве. К факторам, уменьшающим подвижность меди и поступление ее в растение, по мнению автора, служат известкование почв и связывание меди в форме комплексных органических соединений в почве.

Подвижность и доступность растениям меди находится в тесной связи и с окислительно-восстановительным состоянием

ем почвы. Усиление восстановительных процессов в почве сопровождается снижением подвижности меди. Одной из причин снижения подвижности элемента в данном случае считается образование нерастворимых ее соединений – карбонатов, сульфидов и фосфидов (Тойкка М.А., Перевозчикова Е.М., Левкина Т.И. и др., 1973). Повышению подвижности меди способствует усиление процессов аммонификации и нитрификации в почве.

Затопление приводит к постепенному обеднению почвы подвижной медью. Так, по данным М.И. Корсуновой и А. Джейнал (1988), затопление почвы снизило содержание в ней подвижных форм меди с 0,33 до 0,16 мг/кг.

В воде медь находится во взвешенной, коллоидной и растворенной формах. Она образует комплексы с карбонатами, нитратами, сульфатами, хлоридами, аммиаком и гидроксидом. Нейтральные лиганды – этилендиамид, аммиак и пиридин – образуют устойчивые комплексы с медью, являющиеся типичными четырехкоординационными соединениями. При взаимодействии этого элемента с серой возникают нерастворимые сульфиды. Являясь промежуточным акцептором между жесткими и мягкими кислотами, медь образует комплексы с лигандами, содержащими азот и серу. С гумусовыми веществами пресных вод связано более 90 % находящейся в них меди (Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987). Существует зависимость между растворимостью комплексов меди с гумусовыми веществами, изменением рН, концентрацией микроэлемента и количеством гумусовых веществ (Антипов-Каратаев И.Н., 1947). Количество растворимых доступных растениям форм меди в природных водах не превышает 10 % от общего его содержания. Медь – высокотоксичный элемент. В воде, используемой для ирригационных целей, содержание ее не должно превышать 0,1 мг/л; концентрация меди, равная 1,0 мг/л, уже может снизить урожай (Берттокс П., Радд Д., 1980). В поверхностных водах Краснодарского

края содержится 0,5–18,0 мг/л меди, что вполне благоприятно при использовании их для орошения.

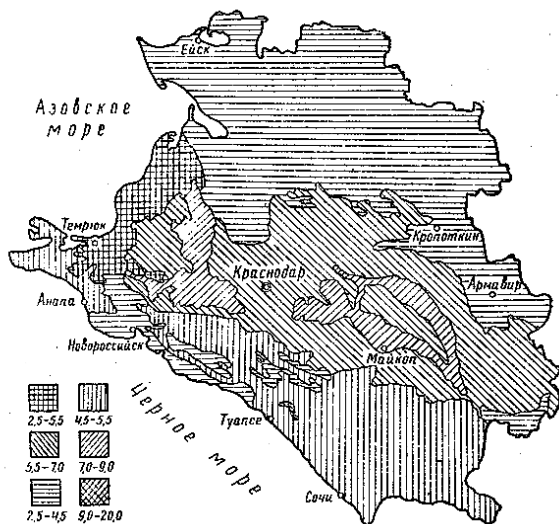


Рисунок 6 – Картограмма содержания подвижной меди в почвах Краснодарского края, мг/кг

Важным компонентом биохимического круговорота меди является атмосферно-гидросферный перенос. Общее поступление микроэлемента в атмосферу составляет около 75 тыс. т/год, из которых от 5 до 13 тыс. т осаждаются в океанах с атмосферными осадками и сухими выпадениями. Примерно 75 % поступившей в атмосферу меди имеет антропогенное происхождение (таблица 7; Nriagu J.O., 1979). Производство цветных металлов – главнейший источник поступления меди. Меньшее значение имеет поступление при сжигании древесины и производстве стали и железа. Важнейшим природным источником поступления меди в атмосферу является ветровая пыль.

Таблица 7 – Глобальное поступление меди в атмосферу из антропогенных и природных источников

Природные источники	Глобальное поступление, тыс. т/год	Антропогенные источники	Поступление, тыс. т/год
Ветровая пыль	12,0	Добыча и производство цветных металлов	21,90
Лесные пожары	0,3	Производство стали, железа и промышленное применение меди	10,80
Вулканический материал	3,6	Производство фосфорных удобрений	0,60
Растительность	2,5	Сжигание угля, нефти, бензина и древесины	17,44
Морские соли, поднятые ветром	0,08	Сжигание отходов	5,30
Всего	18,48	Всего	56,04

Глобальное антропогенное поступление меди в окружающую среду за последние 30 лет увеличилось более чем в 3 раза. Основным источником поступления меди (75 %) в почвы являются отходы рудников и летучая зола (таблица 8; Мур Дж.В., Рамамурти С., 1987).

Таблица 8 – Ежегодное поступление меди на земную поверхность

Источник	Глобальное производство/ поступление, тыс. т	Поступление меди в почвы, тыс. т
Производство удобрений	94	9,4
Летучая зола и отходы рудников	280	67,0
Городские сточные воды	5	4,7
Промышленные сточные воды	5	4,7
Всего		85,8



Около 17 тыс. т меди, находящейся в различных отходах, ежегодно поступает в океаны. Время пребывания меди в океанах колеблется от 1,5 до 78 тыс. лет. Различия в приведенных оценках, по мнению Дж.В. Мура и С. Рамамурти (1987), обусловлены непостоянством содержания микроэлемента в океанах.

Кларк меди в почвах рисовых полей Кубани равен 20,7 мг/кг. Содержание валовой меди изменяется от 19,0 в аллювиальной лугово-болотной почве до 21,8 мг/кг в лугово-черноземной (табл. 9; Шеуджен А.Х., Ашинов Ю.Н., Чехович Э.Е. и др., 2004).

Доля водорастворимой меди в изученных почвах в среднем составляет около 1,0 % от ее валового содержания.

В почвах рисовых полей обменной меди содержится в среднем 0,46 мг/кг. Ее доля в исследованных почвах составляет 2,2 % от ее среднего значения. Наибольшее содержание обменной меди отмечено в лугово-черноземной почве – 0,54 мг/кг, наименьшее – в аллювиальной лугово-болотной – 0,37 мг/кг.

В данных почвах содержание необменной меди в среднем составляет 5,15 мг/кг, или 24,9 % от ее валового содержания. Больше необменной меди содержат лугово-черноземная и аллювиальная луговая почвы, меньше – луговая и аллювиальная лугово-болотная.

Среднее содержание меди, связанной с несиликатными формами алюминия, железа и других металлов, в почвах рисовых полей составляет 6,24 мг/кг, или 30,1 % от валовых ее запасов. Содержание этой формы меди подвержено значительным колебаниям: от 7,02 мг/кг в лугово-черноземной до 5,40 мг/кг в аллювиальной лугово-болотной.

Кларк меди, связанной с аморфными полуторными оксидами и гидроксидами, в изученных почвах составляет 6,1 мг/кг, или 29,6 % от ее валового содержания. Наибольшее абсолютное содержание меди, связанной с несиликатными и

аморфными соединениями алюминия, железа и других металлов, отмечено в лугово-черноземной и луговой почвах, наименьшее – в аллювиальной луговой и аллювиальной лугово-болотной.

В пахотном слое содержится 2,2 мг/кг меди, связанной с органическим веществом, или 10,6 % от ее общего количества.

Таким образом, рисовые почвы Кубани характеризуются значительными варьированием содержания форм соединения меди. Общей закономерностью является возрастание количества валовой меди в ряду: аллювиальная лугово-болотная > аллювиальная луговая > луговая > лугово-черноземная почвы. Содержание меди: водорастворимой, обменной, необменной, связанной с несиликатными формами алюминия, железа и других металлов, а также с аморфными оксидами и гидроксидами и органическим веществом, в изучаемых почвах соответственно изменяется в пределах 0,19–0,22; 0,37–0,54; 5,06–5,22; 5,40–7,02; 5,88–6,54; 1,39–2,75 мг/кг.

Таблица 9– Содержание валовой меди и форм ее соединений в почвах рисовых полей, мг/кг

Медь	Тип почвы			
	лугово-черноземная	луговая	аллювиальная луговая	аллювиальная лугово-болотная
Валовая	21,8	20,8	19,8	19,0
Водорастворимая	0,22	0,19	0,20	0,19
Обменная	0,54	0,49	0,45	0,37
Необменная	5,22	5,06	5,22	5,11
Связанная с соединениями Fe и Al:				
несиликатные	7,02	6,61	5,92	5,40
аморфные	6,05	6,02	5,88	6,54
В составе органического вещества почв	2,75	2,43	2,13	1,39

Оптимальным уровнем обеспеченности растений медью считается ее содержание в почве не ниже 2,5–3,5 мг/кг (Даутов Р.К., Минибаев В. Г., Гайсин И.А., 1985). При более низком ее содержании проявляются признаки медной недостаточности: повышается интенсивность транспирации и дыхания листьев; нарушается регулирующий механизм устьиц; ослабляется фотосинтез и активность ферментов группы оксидоредуктаз (Тарасов В.М., Коваленко В.Ф., 1970). У растений, испытывающих недостаток меди, как правило, в нижних листьях ее содержится больше, чем в верхних. Внешним признаком медной недостаточности у растений является хлороз листьев. По данным В.В. Упитиса (1977), при остром дефиците меди в почве ингибируется формирование мужских генеративных органов, пыльники видоизменяются, что приводит к стерильности цветков. При этом видимых нарушений вегетативных органов не наблюдается, за исключением корневой системы, которая прекращает рост. По его мнению, ингибирование роста корневой системы является первичным следствием недостатка меди, а стерильность генеративных органов – вторичным. Он считает цветение критической фазой в отношении обеспеченности растений медью. Нижний предел содержания меди в завыси составляет около 4 мг/кг сухой массы. Дефицит меди в этот период приводит к нарушению процесса формирования крахмальных зерен, повышению содержания белка, снижению – ДНК и РНК, что отрицательно отражается на наливе зерна. При недостатке меди происходит подавление ферментативной деятельности и световых реакций фотосинтеза (Упитис В.В., 1977). Страдающие от недостатка меди растения риса приобретают бледно-зеленую окраску, у них белеют кончики листьев, метелки не полностью выходят из листовых влагалищ, продуктивность снижается (Алешин Е.П., Шеуджен А.Х., Рымарь В.Т., 1989).

Растения также чувствительны и к высоким концентрациям меди в почвенном растворе. Я.В. Пейве (1963) считает, что

здесь ее содержание не должно превышать 0,25 мг/л. Если меди более 2 мг/л, то у растений приостанавливается рост корней (Игнатовская М.А., Рассказова Е.М., Чернавина И.А., 1983). Избыток меди в питательной среде тормозит усвоение фосфора и биосинтез его органических соединений, отрицательно влияет на фотохимическую активность хлоропластов, ослабляет интенсивность фотосинтеза, что особенно заметно в условиях высокой освещенности. При избыточном поступлении меди в растения нарушается механизм избирательного поглощения ионов корневой системой (Алексеева-Попова Н.В., 1983).

Токсическое действие высоких доз меди на растения в почвенных условиях наблюдается значительно реже, чем в водных и песчаных культурах, так как органические вещества почвы поглощают медь и препятствуют образованию высокой концентрации ее подвижных форм. «Однако, – отмечает Я.В. Пейве (1980), – нет никакой необходимости вносить повышенные дозы меди». При избытке меди у растений риса высыхают листья, нарушается транспирация и развитие корневой системы (Имоно М., Китагиси У., 1966). Отрицательное действие микроэлемента на эту культуру начинает проявляться при содержании в почве больше 125 мг/кг меди (Рауце К., Кырстя С., 1986).

Недостаток этого микроэлемента в питательной среде вызывает у растений различные заболевания: сухую гниль сердечка у сахарной и кормовой свеклы, побурение брюквы, капусты и турнепса, бактериоз льна и хлопчатника, паршу у картофеля, усыхание верхушки у табака, некроз сосудов плодовых, нарушение проводящих тканей у злаковых (Кузнецов Н.И., 1977, Войнар А.И., 1962). Таким образом, существует довольно длинный список болезней, вызванных недостатком бора. Однако, считает М.Я. Школьник (1950), бор должен применяться не только как лекарство для излечения тех или иных болезней. Внешние симптомы страдания расте-

ний отражают крайние нарушения в ходе обмена веществ. Очень часто растения, испытывая недостаток бора, могут не проявлять никаких внешних признаков страдания, несмотря на то, что внутренние процессы могут быть уже нарушены. В этих случаях от внесения борного удобрения можно ожидать повышения урожайности. Бор необходим растениям в течение всего вегетационного периода, т. к. он закрепляется тканями растений, не передвигается в молодые растущие органы, т. е. не реутилизуется.

Кроме борного голодания, которое легко устранить, существует проблема избытка бора. Избыток этого элемента вызывает торможение роста всего растения (Мальгин М.А., 1978), на старых листьях по их краям появляется сначала желтая кайма, затем эти ткани отмирают (Бумбу Я.В., 1986), края листьев закручиваются, листовая пластинка приобретает куполообразную форму, а потом засыхает и опадает. При сильном избытке бора поражаются и более молодые листья, урожай при этом снижается (Круглова В.К., 1975; Нелюбова Г.Л., Церлинг В.В., 1979). При избытке бора в питательной среде в небольших количествах он скапливается в листьях растений, а катионообменная емкость корней снижается (Алексеева И.Б., 1984).

Согласно данным В.В. Ковальского (1982), пороговая концентрация бора в почве, выше которой проявляется отрицательное влияние этого микроэлемента на организм, составляет 30 мг/кг. Fietjen С. (1976) установил ПДК бора для растений в почве, равную 100 мг/кг. Такой широкий диапазон объясняется тем, что различные виды растений по-разному реагируют на избыток бора.

**Марганец.** Основным источником поступления марганца в почвы служат различные горные породы, на дериватах которых формируется почвенный покров. В процессе выветривания и почвообразования происходит перераспределение марганца, однако оно редко приводит к нарушению тождества со-

держания марганца в материнской породе и почвы. Горные породы содержат неодинаковое количество марганца. Сульфаты, карбонаты, силикаты марганца по сравнению с его окислами и гидроокислами значительно меньше распространены. Среди магматических пород наибольшим содержанием этого элемента характеризуются основные и ультраосновные породы, среди осадочных – глинистые сланцы (таблица 10; Конова Н.И., Летунов С.В., 1991).

Карбонатные и глинистые породы отличаются наибольшим количеством марганца (Ковальский В.В., Андрианова В.В., 1970). Богаты им почвообразующие породы Русской равнины – покровные, валунные, лессовидные суглинки, глины, лессы, особенно базальты (Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканов А.Н., 1959). Несколько ниже обеспеченность марганцем почвообразующих пород Краснодарского края. По данным Е.В. Тонконоженко (1973), содержание в них этого элемента в большинстве случаев находится в пределах 100–700 мг/кг, что близко к кларку марганца.

Таблица 10 –Содержание марганца в изверженных и осадочных породах, мг/кг

Изверженные породы	Содержание	Осадочные породы	Содержание
Кислые	600	Глинистые сланцы	850
Средние	1200	Глины	500
Основные	2000	Пески и песчаники	400
Ультраосновные	1500	Карбонатные породы	420

В глобальном масштабе содержание валового марганца в почвах изменяется от 10 до 10000 мг/кг, при этом максимум на кривой его распределения приходится на интервал 200–800 мг/кг. В поверхностном слое различных почв Австрии содержание марганца колеблется в пределах 190–600 мг/кг, Англии – 70–8423, Канады – 80–850, Румынии – 194–1870, США – 20–3000, Болгарии – 45–3907, Польши – 15–2200, Индии – 92–

2615, Испании – 10–3150, Германии – 25–1800, Австрии – 850–4250 мг/кг (Конова Н.И., Летунова С.В., 1991; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). В почвах бывшего СССР валовое содержание этого элемента изменяется от 10 до 6400 мг/кг. По данным П.И. Ансποка (1990), подзолистые почвы содержат марганца 250–1500 мг/кг, черноземы – 600–930, каштановые – 1000–3000, сероземы – 410–610, красноземы – 500–1000 мг/кг. В пахотном горизонте большинства почв Северного Кавказа марганца содержится от 520 до 1160 мг/кг (Рубинин Е.В., 1968). В почвах Краснодарского края его содержание изменяется в пределах 300–2500 мг/кг (Сергеева Н.Г., 1973). По содержанию валового марганца почвы рисовых полей существенно не отличаются от их богарных аналогов. Картограмма содержания валового марганца в почвах Краснодарского края приведена на рисунке 7 (Тонконоженко Е.В., 1973).

В группу с содержанием марганца менее 650 мг/кг отнесены черноземы долинные, слабогумусные, малогумусные карбонатные, каштановые почвы Тамани, луговые и аллювиально-луговые суглинистые почвы. В группу с количеством валового марганца 650–900 мг/кг выделены черноземы среднегумусные, солонцы луговые, лугово-черноземные глинистые, перегнойно-карбонатные, черноземы малогумусные слабо выщелоченные, выщелоченные и слитые. В группу с содержанием этого элемента 900–1250 мг/кг отнесены горно-лесные и лесостепные серые почвы. Наиболее обеспечены марганцем горно-лесные бурые почвы – 900–1500 (2500) мг/кг (Тонконоженко Е.В., 1973).



Рисунок 7—Картограмма содержания валового марганца в почвах Краснодарского края, мг/кг

Марганец присутствует в почвах в виде оксидов и гидроксидов, которые часто образуют пленки на отдельных частицах, конкреции, включения и натеки. В рассеянном виде он может входить в состав оливинов, пироксенов, эпидота и других первичных минералов, а также находится в структуре органо-минеральных и органических соединений. В почвенном растворе марганец образует ряд простых и комплексных ионов, а также несколько оксидов различного состава (рисунок 8; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Оксиды марганца являются наиболее аморфными соединениями, однако в почвах идентифицированы и кристаллические разновидности – литиофорит, бёрнессит, пиролюзит,



манганит, гаусманит, голландит и тодокорит (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989). Цикл марганца в почвах состоит из трех стадий: а) восстановления двухвалентного марганца ионами железа, хромом, серой и легкоокисляемым органическим веществом; б) абсорбции двухвалентного марганца формами  $MnO_2$  и  $Mn^{3+}$ ; в) окисления двухвалентного марганца до трех- или четырехвалентного состояния свободными гидроксильными радикалами и атмосферным кислородом.

С.А. Барбер (1988), рассматривая формы марганца в почве, различает: 1) минеральную фракцию; 2) растворимый марганец; 3) обменный и 4) фракцию органических комплексов. Согласно А.Е. Возбуцкой (1968), соединения этого элемента в почвах входят в следующие группы: а) воднорастворимые соли –  $MnCl_2$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $MnSO_4$ ,  $Mn(HCO_3)_2$ ,  $Mn(H_2PO_4)_2$ ,  $MnHPO_4$ ; б) поглощенный марганец –  $Mn^{2+}$ ; в) нерастворимые в воде: окислы и гидраты окисей марганца (закись-окись  $Mn_3O_4$ ; окись  $Mn_2O_3$ ; двуокись  $MnO_2$ ) и соли марганца –  $MnCO_3$ ,  $Mn(PO_4)_2$ ; г) органические соединения марганца; д) марганец в кристаллической решетке минералов.

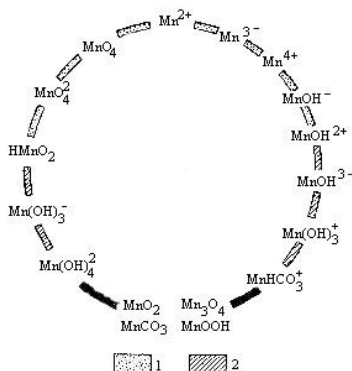


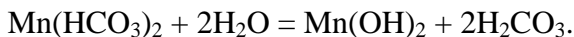
Рисунок 8 – Формы нахождения и трансформация соединений марганца в почвах:

- 1 – окислительно-восстановительные реакции;
- 2 – реакции гидратации и окисления-восстановления

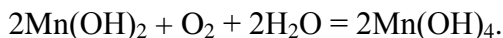
Исследователи, изучающие формы марганца, особое значение придают тем из них, из которых микроэлемент может усваиваться растениями. Так, А.П. Виноградов (1957) различает в почве усвояемые и неусвояемые формы марганца. В первую группу входят легкорастворимые в почвенном растворе соединения двухвалентного марганца; во вторую – нерастворяющиеся окислы трех- и четырехвалентного марганца.

Д. Хофф и Х. Медерский (1962) выделяют 4 категории соединений марганца в почве: 1) соединения, содержащие двухвалентный марганец, который может быть как в виде свободных ионов, так и в обменной или необменной форме; 2) весьма активные окислы трехвалентного марганца –  $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ ; 3) менее активные окислы, содержащие как двухвалентный, так и трехвалентный марганец –  $Mn_3O_4$ ; 4) относительно инертные окислы четырехвалентного марганца –  $MnO_2$ .

В почве марганец находится в различной степени окисления. Встречаются соединения с 2, 3, 4, 6 и 7, редко с 1 и 5-валентным марганцем. Из всех этих валентных состояний наиболее типичны и устойчивы в почве две формы марганца – двухвалентный и четырехвалентный. Двухвалентный марганец в виде бикарбоната, сульфата, хлорида, нитрата растворим в воде и подвижен в кислой среде до  $pH=6$ . С ростом  $pH$  до 8 возможно уже образование гидрата:



Гидратная форма марганца достаточно легко окисляется в щелочной среде кислородом воздуха до четырехвалентного с образованием  $Mn(OH)_4$  по конечной реакции:



Этот гидрат можно выразить в виде водной двуокиси состава  $MnO_2 \cdot nH_2O$ , а последняя, кристаллизуясь, образует  $MnO_2$ , нерастворимую в воде и почвенных растворах. Скорость окисления  $Mn^{2+}$  в  $Mn^{4+}$  зависит от pH среды и окислительно-восстановительных условий. В восстановительной среде с небольшими значениями pH марганец обычно бывает представлен двухвалентной, наиболее подвижной формой. Смена восстановительных условий на окислительные вызывает последовательный переход микроэлемента в более окислительное и менее подвижное состояние:  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$ . Косвенное участие в окислительно-восстановительных процессах, связанных с изменением валентности и подвижности марганца, принимают и микроорганизмы. В основе окисления и накопления марганца микроорганизмами можно проследить разные механизмы. Мобилизация марганца из устойчивых природных соединений – минералов почвообразующих пород – происходит за счет разрушения последних с включением следующих механизмов: растворение сильными минеральными кислотами, образующимися при нитрификации, при окислении серы тионовыми бактериями; воздействие органических кислот – продуктов брожения и неполного окисления углеводов грибами; взаимодействие с внеклеточными аминокислотами, которые выделяются в среду многими почвенными микроорганизмами. С минералами взаимодействуют и продукты разложения микроорганизмами растительных остатков – полифенолы, таннины, полиурониды, флавоноиды, а также продукты микробного биосинтеза, в частности, полисахариды. При микробиологическом окислении двухвалентный растворимый марганец переходит в нерастворимую четырехвалентную форму. Согласно И.П. Бабьевой и Г.М. Зеновой (1989), марганец окисляют многие неспецифические микроорганизмы из разных таксономических групп бактерий и грибов. Этот процесс, как правило, осуществляется одновременно двумя организмами. Наиболее известна ас-

социация грибов с *Metallogenium*. Грибными симбионтами выступают представители многих несовершенных грибов – *Coniothyrium*, *Fusarium*, *Alternaria*, *Sphaerospodium*. В основе взаимоотношений симбионтов в этой ассоциации лежит способность *Metallogenium* разлагать перекись водорода, защищая тем самым грибы, не образующие каталазы, от токсического действия перекиси. Осаждение марганца в этом случае – побочный процесс, сопряженный с удалением перекиси водорода.

Среди гетеротрофных марганцеоксиляющих микроорганизмов известны те же виды, которые участвуют в окислении железа. Это почвенные артробактерии, олиготрофные *Norphomicrobium* и *Pedomicrobium*, стебельковые бактерии рода *Seliberia* и микоплазмы *Gallionella*. Многие почвенные грибы, бактерии и актиномицеты способны не только окислять неорганические соли марганца, но также могут освобождать и окислять марганец из металлоорганических соединений. По их данным, бактерии проводят окисление марганца в условиях нейтральной среды, грибы окисляют марганец в зоне слабокислых значений pH. Как свидетельствуют авторы, окисление марганца активно протекает в ризосфере риса. В результате активности ризосферных микроорганизмов на корнях риса образуются ризоконкреции, содержащие марганец и значительное количество *Metallogenium*. В почвах рисовых полей облигатные и факультативно анаэробные бактерии родов *Bacillus*, *Clostridium*, *Desulfotomaculum* участвуют в мобилизации марганца путем его восстановления и иммобилизации в результате поглощения его растворимых форм. Восстановление марганца – неспецифическая реакция, которую могут проводить многие бактерии-полиредуктанты (Бабьева И.П., Зенова Г.М., 1989).

Влияние почвенных микроорганизмов на превращения марганца достаточно хорошо установлено и доказано, что позволило Ж. Пошону и Г. де-Баржаку (1960) предложить цикл

этого элемента на основе процессов биологического окисления и восстановления (рисунок 9).

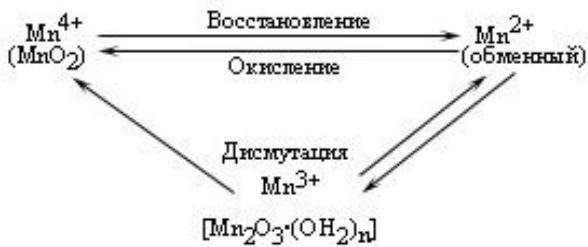


Рисунок 9 – Цикл марганца

Среди множества форм марганца лишь две – водорастворимая и обменная – легко доступны для растений. Относительно доступны фосфат и карбонат марганца, а также гидраты окислов и окислы этого элемента, поскольку они представляют собой ближайший резерв для пополнения водорастворимой и обменной фракций. Марганец, связанный с органическим веществом, потенциально доступен для растений: при разложении органических соединений он может переходить в усвояемую форму. Марганец, входящий в кристаллическую решетку минералов, растения извлекать не могут.

Содержание в почве мобильных фракций микроэлемента весьма непостоянно, отчего их количественный учет представляет определенные трудности. В Российской Федерации в агрохимических исследованиях наибольшее распространение получил метод определения подвижного марганца, т. е. марганца, переходящего в 0,1 н. раствор  $H_2SO_4$  или в ацетатно-аммонийную вытяжку при pH 4,8. В отдельных случаях для более подробного ознакомления с формами соединений микроэлемента практикуют определение водорастворимой, обменной и активной (сумма обменной и растворяющейся) его частей. П.В. Маданов (1953) для этой же цели предлагает использовать 10 %-ный раствор  $HCl$ , который позволяет раз-

делить марганец почвы на две части – «активную», переходящую в раствор, и «инертную», остающуюся в субстрате. По его мнению, в активную часть переходят все наиболее мобильные соединения микроэлемента, вплоть до высокоокисленных, типа псиломеланов и пиролюзита, тогда как в инертную попадает марганец силикатов.

По расчетам А.П. Виноградова (1952), на долю водорастворимой фракции приходится от 1 до 10 % общего содержания микроэлемента в почве. Однако, как показали более поздние исследования В.А. Ковды, И.В. Якушевской и А. Н. Тюрюканова (1959), в среднем в почвах на долю подвижного марганца приходится не менее 40–50 % его валового содержания. Согласно И.В. Якушевской (1973), содержание подвижных форм марганца (водорастворимой, обменной и частично связанной с органическим веществом) варьирует в почвах бывшего СССР от 1 до 1000 мг/кг. Наименьшее его количество обнаружено в карбонатных и перегнойно-карбонатных почвах со щелочной реакцией. Подвижного марганца меньше в черноземах и их засоленных разновидностях и, наоборот, больше в почвах болотного типа. В последних практически весь марганец может находиться в подвижной форме. По данным Я.В. Пейве (1961), дерново-подзолистые почвы содержат подвижного марганца 50–150 мг/кг, черноземы – 1–75, сероземы – 1,5–125, каштановые и бурые почвы – 1,5–75 мг/кг. В почвах Краснодарского края подвижного марганца содержится в пределах 12,3–245,7 мг/кг, причем, это количество в значительной степени изменяется в зависимости от окислительно-восстановительных реакций, происходящих в почве, от ее кислотности или щелочности. При усилении восстановительных процессов в почве происходит восстановление трех- и четырехвалентного марганца с образованием наиболее растворимых соединений двухвалентного марганца. При усилении же окислительных процессов, наоборот, содержание подвижных

форм его уменьшается в связи с образованием более окисленных труднорастворимых соединений. Подкисление почвы способствует увеличению содержания в ней подвижного марганца, а подщелачивание стимулирует образование гидрата марганца, трудноусвояемого растениями (Войнар А. И., 1962). Подвижность марганца в пахотном слое определяется буферностью почв по отношению к кислотам. При высокой буферности подвижность этого элемента уменьшается, при низкой – возрастает. Подвижность марганца значительно возрастает при внесении в почву физиологически кислых минеральных удобрений. Известкование кислых почв уменьшает подвижность этого элемента в результате снижения ее кислотности. В анаэробных условиях микроорганизмы способны восстанавливать марганец, используя для своего существования кислород из двуокиси марганца.

Специфические условия, имеющиеся в рисовом поле, в значительной степени влияют на подвижность марганца и его доступность растениям. Снижение окислительно-восстановительного потенциала почвы с 600–650 мВ до 200–250 мВ, имеющее место в условиях полного затопления, сопровождается мобилизацией подвижных форм этого элемента (Костенков Н.М., 1987), тем не менее, резкого возрастания содержания подвижного марганца в почве под рисом не происходит, а в отдельных случаях количество его даже в какой-то степени уменьшается (Кириенко Т.Н., 1985; Обухов А.И., Обухова В.А., 1976). Последнее объясняется значительным выщелачиванием двухвалентного марганца из почвы, а также поглощением его рисом (Багдасаров А.Г., Местер И.М., 1988).

На рисунке 10 представлена картограмма содержания подвижного марганца в почвах Краснодарского края (Тонконоженко Е.В., 1973). Наименее обеспечены подвижным марганцем луговые и аллювиально-луговые суглинистые почвы, черноземы малогумусные карбонатные, долинные, перегной-

но-карбонатные типичные. Они его содержат менее 40 мг/кг. Каштановые почвы, черноземы слабогумусные, черноземы малогумусные слабовыщелоченные и выщелоченные, лугово-черноземные почвы, солонцы луговые, черноземы среднегумусные, черноземы слитые и перегнойно-карбонатные выщелоченные почвы содержат 40–80 мг/кг подвижного марганца, горно-лесные и лесостепные серые почвы – 80–130 мг/кг. Наибольшим содержанием подвижного марганца (130–180 мг/кг и более) отличаются горно-лесные бурые почвы.



Рисунок 10 – Картограмма содержания подвижного марганца в почвах Краснодарского края, мг/кг

В природных водах содержание марганца колеблется от тысячных до десятых долей миллиграмма на 1 л, в водах рек и лиманов Краснодарского края – в пределах 2-102 мкг/л. Концентрация марганца в р. Кубань, главной водной артерии



Краснодарского края, составляет 3,7 мкг/л (Тонконоженко Е. В., 1973).

Уровень содержания марганца, при котором осуществляется нормальное функционирование растительного организма, определяют пороговые концентрации, установленные для многих дикорастущих и культурных видов (Ковальский В.В., 1974). Значение пороговых концентраций может сильно варьировать в зависимости от индивидуальных особенностей отдельных видов растений и условий их произрастания (таблица 11; Конова Н.И., Летунова С.В., 1991).

Таблица 11—Пороговые концентрации марганца в растениях, мг/кг сухой массы

Растения	Пределы нижнего порога при явлениях недостаточности	Пределы нормального содержания	Пределы верхнего порога при явлениях токсикоза
Пшеница, кукуруза, овес	4–25	16–190	1000–2500
Горох, фасоль, люцерна, клевер	32–68	207–1340	1000–3000
Картофель, табак, томат	5–7	40–398	400–1100
Пастбищные растения	45	20–500	1000
Капуста	15	50–600	760–2035
Сахарная свекла	25	60–900	1250–3020

По мнению И. Сомера и И. Шайва (1942), нормальное развитие травянистых растений возможно при соотношении в них  $Mn : Fe$  в пределах 0,4–0,7. Для культурных растений эти пределы несколько выше и изменяются от 0,5 до 2,0. По данным В. Бергмана и П. Нойберта (1976), марганцевый токсикоз у культурных растений наблюдался при соотношении  $Mn : Fe$  в листьях свыше 30, при повышении этого соотношения до 100 наступала гибель растения.

При недостатке марганца листья растений светлеют, снижается интенсивность фотосинтеза, синтеза сахаров и аскорбиновой кислоты. При этом в организме растений возникают специфические заболевания, свойственные целому ряду культур, – серая крапчатость злаковых, крапчатая желтуха сахарной свеклы, болотная пятнистость гороха, различные хлорозы, некрозы.

Избыточные концентрации микроэлемента вызывают нарушения роста и развития растений: у них наблюдается хлороз листьев, преждевременное старение вегетативных органов и снижение продуктивности. Отмечены и специфические заболевания у растений – некротические темные пятна на листьях, сморщивание листовых пластинок, неравномерное распределение хлорофилла, потемнение корней. При избытке марганца в питательной среде резко тормозится поступление в организм железа. Это торможение рассматривают как результат конкуренции между двумя указанными элементами за место в простетических группах ферментов. Обладая более высоким окислительно-восстановительным потенциалом, чем железо, марганец способствует окислению закисного железа в окисное, регулируя соотношение  $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ , т. е. избыток марганца у растений проявляется подобно недостатку железа. Относительно толерантными к марганцу культурами является овес, рожь, сахарная свекла, сельдерей и бобы (Алексеев Ю. В., 1987). У риса марганцевая недостаточность проявляется в виде хлороза листьев и значительного замедления роста растений. Марганцевый токсикоз выражается в побурении листьев, приобретении цветками и колосками уродливой формы и нарушении нормального развития корневой системы. Отрицательное действие микроэлемента на эту культуру начинает проявляться при содержании в почве подвижного марганца больше 150 мг/кг (Шеуджен А.Х., 2005).

Среднее содержание валового марганца в рисовых почвах 479,5 мг/кг (таблица 12; Шеуджен А.Х., Ашинов Ю.Н., Чехович Э.Е. и др., 2004). Отклонение от этой величины в меньшую

сторону составляет 27,5 мг/кг (аллювиальная луговая), в большую – 41,5 мг/кг (лугово–черноземная).

Содержание водорастворимого марганца в изученных почвах в среднем составляет 5,70 мг/кг или около 1,2 % от его валового количества.

Содержание обменного марганца колеблется от 27,0 до 29,8 мг/кг и в среднем составляет 28,6 мг/кг от валового запаса. Доля обменного марганца в рисовых почвах в среднем составляет около 6 %.

Таблица 12 – Валовое содержание марганца и формы его соединений в рисовых почвах, мг/кг

Марганец	Лугово-черноземная	Луговая	Аллювиальная луговая	Аллювиальная лугово-болотная
Валовой	521	480	452	465
Водорастворимый	6,15	6,00	5,24	5,42
Обменный	29,8	28,8	27,0	28,6
Прочносвязанный	485	445	420	431

На долю прочносвязанных соединений приходится основная часть общего содержания марганца в почвах – свыше 90 %. К ним относится марганец в составе первичных минералов и вторичных минералов силикатной (глинистые минералы) и несиликатной (оксиды, гидроксиды марганца, соли) природы. Марганец, прочносвязанный в составе органических остатков и продуктов их трансформации (в т.ч. гумусовых веществ), оказывает меньшее влияние на уровень общего содержания марганца в почве из-за относительно невысокой доли и значительно меньшей устойчивости по сравнению с минеральными носителями марганца.

**Молибден.** Молибден – химический элемент VI группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 42 и атомной массой 95,94; светло-серый тугоплавкий металл. В природе элемент представлен семью стабильными

изотопами:  $^{92}\text{Mo}$ ,  $^{94}\text{Mo}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{96}\text{Mo}$ ,  $^{97}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$  и  $^{100}\text{Mo}$ , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 14,84; 9,25; 15,92; 16,68; 9,55; 24,13 и 9,63 %. Искусственно получен радиоактивный изотоп  $^{99}\text{Mo}$  с периодом полураспада 65,94 ч.

Кларк молибдена в рисовых почвах равен 1,8 мг/кг (таблица 13; Шеуджен А.Х., Ашинов Ю.Н., Чехович Э.Е. и др., 2004). Характерными свойствами молибдена являются образование труднорастворимых солей с железом, медью, кальцием; сорбция гидроксидами железа и органическими сорбентами каустобиолитов; восстановление 6-валентного молибдена до 4-валентного, образующего легкогидролизующиеся соли с выпадением  $\text{MoO}_3$  (Вадковская И.К., Лукашев К.И., 1981). Соединения молибдена обладают значительной окислительно-восстановительной и каталитической способностью, сильной активной поляризацией и способностью к легкому образованию комплексов (Ферсман А.Е., 1937).

Таблица 13– Валовое содержание молибдена и формы его соединений в рисовых почвах, мг/кг

Молибден	Лугово-черноземная	Луговая	Аллювиальная луговая	Аллювиальная лугово-болотная
Валовой	2,0	1,8	1,6	1,7
Водорастворимый	0,10	0,08	0,09	0,08
Обменный	0,26	0,22	0,18	0,17
Прочносвязанный	1,64	1,50	1,33	1,45

Лучше обеспечены молибденом лугово-черноземная и луговая почвы, обеднены им аллювиальная луговая и аллювиальная лугово-болотная. Содержание водорастворимого молибдена в почвах колеблется от 0,08 до 0,10 мг/кг и в среднем составляет 0,09 мг/кг или 5 % от его валового количества. Количество обменного молибдена ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), адсорбированного

глинистыми минералами варьирует, от 0,17 до 0,26 мг/кг, а в среднем оно равно 0,21 мг/кг. При несущественном различии в среднем содержании обменного молибдена в различных почвах все же можно отметить тенденцию к его увеличению от аллювиальных лугово-болотных до лугово-черноземных. Доля обменного молибдена в рисовых почвах в среднем составляет 11,7 % от его валового содержания.

Прочносвязанный молибден находится в кристаллической решетке минералов и входит в состав органического вещества почвы. Молибден, входящий в кристаллическую решетку минералов является недоступным для питания растений, а входящий в состав органического вещества становится доступным после его минерализации. Около 85 % общих запасов молибдена рисовых почв находится в прочносвязанном состоянии, т. е. в кристаллической решетке минералов и в составе органического вещества.

Валовое содержание молибдена в почвах колеблется от 0,2 до 36 мг/кг (Барбер С.А., 1988). В обзоре А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиас (1989) общее среднее содержание молибдена, рассчитанное для почв Земного шара, оценивается в 2,0 мг/кг. По данным А.П. Виноградова (1957), которому принадлежит первая обстоятельная сводка о миграции редких и рассеянных химических элементов в природе, содержание молибдена в почвах бывшего Советского Союза колеблется в пределах 1,5-12,0 мг/кг и в среднем составляет 2,6 мг/кг. В.В. Ковальский и Г.А. Андрианова (1970) показали, что в почвах таежно-лесной зоны Российской Федерации среднее содержание элемента равно 2,3 мг/кг, серых лесных почвах – 1,4, черноземах – 2,1 мг/кг.

По свидетельству Н.Г. Зырина (1968), в перегнойно-аккумулятивном горизонте почв Русской равнины средняя концентрация валового молибдена равна 1,77 мг/кг. В эталонном курском черноземе его содержится 2,8 мг/кг. Почвы Краснодарского края в среднем молибдена содержат 2,0 мг/кг. Картограмма содержания валового молибдена в

почвах Краснодарского края приведена на рисунке 11 (Тонконоженко Е.В., 1969; 1973).

Согласно исследованиям В.А. Ковды, И.В. Якушевской и А.Н. Тюрюканова (1959), наиболее высоким средним содержанием молибдена отличаются черноземы, бедны им каштановые и сероземы; промежуточное положение занимают красноземы и подзолистые почвы. Значительные колебания в содержании этого элемента наблюдаются для горных почв (таблица 14).

Таблица 14 –Содержание валового молибдена в почвах России и стран ближнего зарубежья

Почвы	Содержание молибдена, мг/кг	
	среднее	пределы колебаний
Подзолистые	2,1	1,0–4,0
Серые лесные	2,5	1,7–4,0
Черноземы	4,6	0,7–8,6
Каштановые	1,1	0,2–2,0
Сероземы	1,3	0,7–2,0
Красноземы	2,6	0,9–4,0
Горные	4,0	0,5–12,0



Рисунок 11 – Картограмма содержания валового молибдена в почвах, мг/кг

Черноземы равнинной части Краснодарского края сравнительно мало различаются по валовому количеству в них молибдена, поэтому большая часть степной зоны края выделена в одну группу с содержанием молибдена 1,6–2 мг/кг. Сюда включена почти вся зона малогумусных черноземов – от карбонатных до выщелоченных и слитых. Из предгорных и горных почв в эту группу включены серые лесостепные и горно-лесные, а также перегнойно-карбонатные выщелоченные почвы. В равнинной зоне менее 1,6 мг/кг молибдена установлено только в суглинистых долинных черноземах, слабогумусных черноземах и каштановых почвах Тамани, а также луговых и аллювиально-луговых суглинистых почвах. Из предгорной и горной зон в эту группу отнесены перегнойно-карбонатные и легкие горно-лесные серые почвы. В груп-

пу со средним содержанием молибдена 2,0–2,4 мг/кг выделены черноземы среднегумусные (тучные) и глинистые лугово-черноземные и луговые почвы долин рек Лабы, Белой, Кубани и дельты последней. Горная часть края с преимущественным распространением горно-лесных бурых почв выделена в группу со средним количеством молибдена 2,4–3,2 мг/кг. Часть территории Майкопского района (Республика Адыгея) со светло-серыми, серыми, темно-серыми, горно-лесными и лугово-черноземными почвами выделена в группу почв с содержанием молибдена более 3,2 (до 30) мг/кг. Такое количество молибдена здесь не является характерным для какого-либо вида почв, оно связано с обогащенностью почвообразующих пород этим элементом.

Различия в обеспеченности почв отдельных природных регионов молибденом обусловлены, прежде всего, разными запасами элемента в почвообразующих породах. Лишь иногда они выступают как следствие почвообразования, гидрогенной миграции солей и других гипергенных процессов. Содержание молибдена в почвах в значительной степени зависит от их гранулометрического состава. Наиболее бедны почвы легкого гранулометрического состава – песчаные и супесчаные. Глинистые и суглинистые почвы, как правило, богаче этим элементом. Отмечено также, что более плодородные окультуренные почвы содержат больше молибдена, чем неокультуренные. Низким содержанием элемента отличаются также почвы, сформировавшиеся на серпентинитах (Каталымов М.В., 1965; Возбуцкая А.Е., 1968).

В процессе почвообразования происходит биогенная аккумуляция молибдена в перегнойно-аккумулятивном горизонте. При подзолообразовании наряду с биогенным накоплением идет частичная миграция микроэлемента из верхней части профиля в нижнюю. В сильнооподзоленных почвах повышенное количество молибдена содержится в перегнойно-аккумулятивном и иллювиальном горизонтах. Располо-

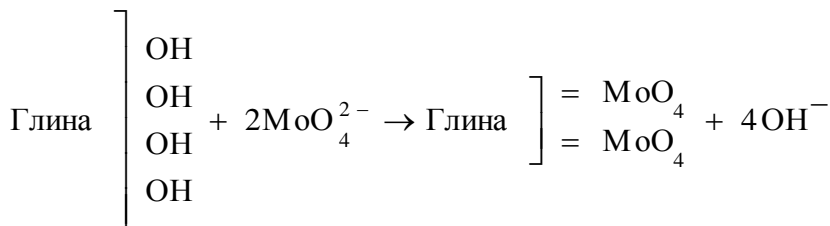


женный между ними элювиальный горизонт, как правило, беден этим элементом. Ю.И. Добрицкая (1967), рассматривая баланс перемещений молибдена в дерново-подзолистых почвах, пришла к выводу, что вынос элемента здесь преобладает над аккумуляцией.

По интенсивности миграции по почвенному профилю молибден занимает пятое место в ряду в порядке уменьшения: I, Sr, Ni, Ga, Mo, V, Be, Co, Cr, B, Ba, Zr, а по величине коэффициента водной миграции – третье после иода и серебра: I, Ag, Mo, Pb, Co, Mn, V, Ti (Рабинович И.З., Пилипенко А.Д., 1981).

Биогенное накопление в перегнойно-аккумулятивном горизонте А.П. Виноградов (1957) объясняет фиксацией молибдена органическим веществом почвы, а повышенное количество элемента в иллювиальном горизонте – большим содержанием илистых частиц и способностью присутствующих здесь окислов железа и алюминия прочно закреплять мигрирующий сверху молибдат-ион.

Возможность энергетического поглощения молибдена окислами железа и алюминия впервые экспериментально была установлена в 1957 г. Л. Джонсом. Подобно фосфат-ионам, молибден сорбируется на глинистых минералах и гидроокислах железа и алюминия. Поглощение молибдат-ионов глинистыми минералами идет с подщелачиванием среды по следующей схеме (И.Н. Любимова И.Н., 1979):



Обменная сорбция молибдена глинами может происходить и в виде иона  $\text{Мо}_2\text{О}_7\text{Н}^-$ . Количество сорбированных молибдат-ионов и прочность сорбций зависят от реакции среды.

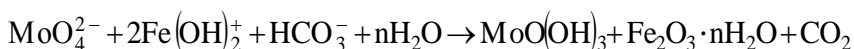
Связь между рН раствора и количеством сорбированного молибдена выражается кривой, близкой к параболе, с максимумом адсорбции при рН 4-5 (Любимова И.Н., 1979).

Процессы сорбции на гидроокиси железа и алюминия протекают по той же схеме, что и обмен на глинистых минералах. В результате обмена на поверхности гидроокислов железа и алюминия образуются соединения молибдата железа следующего состава:  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_4$ . Процесс осаждения молибдена железом и алюминием в большинстве случаев происходит за счет обмена на ион  $\text{OH}^-$ . Отношение  $\text{Mo} : \text{Al}$  постоянно и соответствует формуле  $2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]_2 \cdot \text{MoO}_4$ . Наименьшая растворимость молибдата алюминия наблюдается при рН 2,7. Поэтому сильнокислые почвы, имеющие большое количество активных соединений железа, должны прочно фиксировать молибден; слабокислые поглощают его с образованием соединений с гидроксидами алюминия. Поглощенные молибдат-ионы находятся в ионогенном слое мицеллы коллоидов гидроокиси железа и алюминия, откуда они могут вытесняться другими ионами, такими, как фосфаты. В почвах возможна необменная фиксация молибдена гидроокислами железа и алюминия с образованием внутрикоординационных цепочечных комплексов. Более энергичное поглощение молибдена идет на свежесозревших гидроокисях. При растворении молибденсодержащих гидроокисдов железа наблюдается тесная корреляционная связь между количеством молибдена и железа, переходящих в раствор, что подтверждает предполагаемую связь молибдена с гидроокисями железа (Симаков В.Н., Туев Н.А., 1965; Туев Н. А., 1967).

По данным И.М. Голубева (1968), в почве основная масса молибдена сорбируется на полутороакисях железа и алюминия; лишь всего около 2 % фиксируется на глинистых минералах. Это подтверждается: 1) прямой зависимостью содержания валового, химически связанного молибдена и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 2) тем, что на долю железа приходится около 70 % валового

молибдена; 3) близким совпадением растворимости почвенного молибдена с растворимостью природных молибденсодержащих гидрооксидов железа в зависимости от рН.

По данным М.С. Малининой (1985), с повышением рН молибден делается легкоподвижным и быстро выщелачивается из верхних горизонтов почв. Миграция молибдена возможна путем диффузии и передвижения с почвенным раствором. Характер миграции элемента зависит от содержания его подвижных соединений в почве. Передвижения молибдена за счет диффузии преобладают, когда его концентрация в насыщенном растворе меньше 0,004 мкг/мл. Миграция молибдена происходит, когда его концентрация в почвенном растворе превышает эту величину. По исследованиям Е.Н. Дороховой и С.И. Сотниковой (1973), в условиях восстановленной среды и щелочной реакции почвенного раствора соединения молибдена могут выпадать в осадок:



Молибден способен взаимодействовать не только с минеральными компонентами, но и с органическим веществом почвы (Виноградов А.П., 1957). Он адсорбируется коллоидальными продуктами разложения растительного материала в интервале рН от 1 до 4, с максимальным поглощением при рН 1,5, и гумусовыми веществами почв в более широком интервале рН – от 1,5 до 6,5.

Молибден может образовать прочные связи с соединениями, содержащими гидроксильные группы. Он в силу своих химических свойств склонен к комплексообразованию и может вступать в реакции с простыми и сложными органическими соединениями, что экспериментально подтверждено О. М. Манской и Т.В. Дроздовой (1959). Комплексообразование молибденовой кислоты с винной, лимонной, щавелевой и другими карбоновыми кислотами происходит за счет кислородного атома по типу гетерополикислот, а также по типу

комплексов молибдена с фенолами. Все органические оксисоединения, содержащие гидроксильную группу ( $\text{OH}^-$ ) в ортоположении, – спирты, фенолы, оксикислоты и другие многоосновные кислоты, способны образовывать с молибденом водорастворимые комплексы, а с металлами, катионами и анионами давать нерастворимые соли. Как показал О. Силади (1967), гуминовые кислоты непосредственно не могут связывать анионы путем адсорбции. Процессам адсорбции вначале должно предшествовать восстановление  $\text{MoO}_4^{2-}$  в пятивалентный молибден, который в виде катиона легко уже связывается с гуминовой кислотой.

Растениям наиболее легко доступна оксалатнорастворимая форма молибдена, которая в среднем составляет 20 % валового содержания. На долю этой формы в перегнойно-аккумулятивном горизонте почв Русской равнины приходится примерно 10 % (Зырин Н.Г., 1968). От 10 до 15 % общего запаса молибдена приходится на оксалатнорастворимую фракцию в почвах Белоруссии (Лупинович И.С., 1965). В некоторых торфяных низинных почвах Латвии практически весь молибден представлен подвижной фракцией (Иванова Н. Н., 1959). В оксалатную вытяжку переходит примерно 5-10 % его валового запаса в большинстве почв Краснодарского края (Тонконоженко Е. В., 1973). В таблице 15 приведены результаты определения содержания оксалатнорастворимого молибдена в почвах бывшего СССР (Малинина М.С., 1985).

Таблица 15 –Содержание подвижного молибдена в почвах  
России и стран ближнего зарубежья

Почвы	Содержание, мг/кг
Дерново-подзолистые	0,07–0,15
Дерново-глеевые	следы–0,97
Торфяно-болотные	0,15
Черноземы	0,02–0,34
Каштановые	0–0,02
Бурые	0,06–0,12
Сероземные	0,03–0,15
Красноземы	0,06–0,07
Желтоземы	0,03–0,07
Солонцы и солончаки	0,41
Горные	0,22

В почвах Краснодарского края содержание подвижного молибдена колеблется от 0,08 до 0,66 мг/кг (Сергеева Н.Г., 1966). По данным Е.В. Тонконоженко (1969), в почвенном растворе большинства почв края содержится всего лишь 0,003–0,33 мг/кг, т. е. на порядок меньше.

На рисунке 12 показана картограмма содержания подвижного молибдена в почвах Краснодарского края (Тонконоженко Е.В., 1973). В первую группу с количеством молибдена менее 0,12 мг/кг автором выделены легкие долинные черноземы. В группу с содержанием молибдена 0,12–1,16 мг/кг отнесены черноземы малогумусные выщелоченные и слабовыщелоченные, черноземы слабогумусные, каштановые почвы, луговые и аллювиально-луговые суглинистые. Из горных и предгорных почв в эту группу входят перегнойно-карбонатные выщелоченные и суглинистые серые лесные. Черноземы малогумусные карбонатные, слитые, среднегумусные, горно-лесные и лесостепные серые, а также перегнойно-карбонатные почвы, глинистые и тяжелосуглинистые

имеют молибдена в среднем 0,16–0,20 мг/кг. В группу со средним содержанием молибдена 0,20–0,28 мг/кг выделены горно-лесные бурые и лугово-черноземные почвы. Светло-серые, серые, темно-серые горно-лесные и лугово-черноземные глинистые почвы части территории Майкопского района имеют доступного молибдена более 0,28 мг/кг.

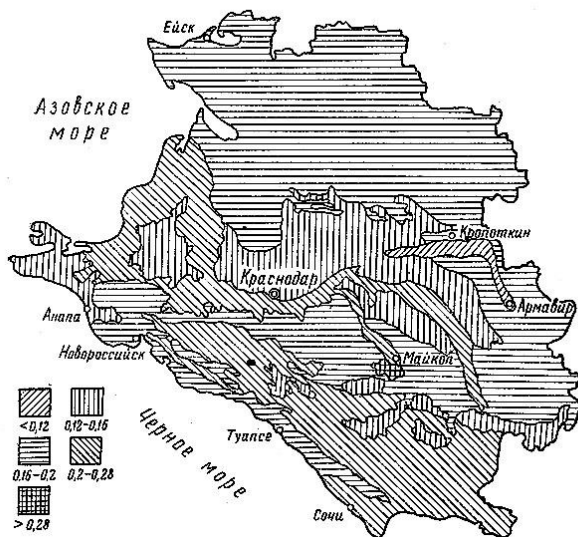


Рисунок 12 – Картограмма содержания подвижного молибдена в почвах, мг/кг

Подвижность молибдена в почвах и его доступность растениям определяются рядом факторов. R.F. Follett и S. A. Barber (1967) рассматривают концентрацию молибдена в почвенном растворе как функцию равновесия с молибденсодержащими минералами и считают, что в почве могут существовать разные формы растворимых молибдатов. Наибо-

лее важными регуляторами содержания микроэлемента являются следующие равновесные системы:



Сдвиг равновесия в сторону образования гидратов окисей полуторных элементов способствует соосаждению молибдена. В системе  $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$ , которую следует рассматривать как карбонатно-бикарбонатную буферную, важное значение, по мнению А.П. Виноградова (1957), имеет парциальное давление  $\text{CO}_2$ . Увеличение давления в почвенном растворе способствует образованию растворимых бикарбонатов, в т. ч. и молибдена, тогда как его уменьшение ведет к формированию труднорастворимых карбонатов, в т. ч. и молибдена, которые выпадают из раствора. Согласно исследованиям В. Б. Ильина (1973), в регулировании концентрации микроэлемента в почвенном растворе большое значение имеет активность ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , поскольку появление той или иной формы молибдена будет зависеть от величины рН. Изучение влияния рН на формы молибдена в разбавленных растворах показало, что при рН, равном 5 и выше, преобладает форма  $\text{MoO}_4^{2-}$ , при рН 4,5–2,5 наряду с  $\text{MoO}_4^{2-}$  присутствуют  $\text{HMoO}_4$  и  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , при рН 2,5–1,0 господствует  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и наконец при рН, равном 1,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  исчезает и появляются катионные формы. Принимая во внимание, что большинство почв имеют рН > 5, можно считать, что в педосфере анионная форма микроэлемента  $\text{MoO}_4^{2-}$  является преобладающей.

В.И. Ивченко (1984) к факторам, увеличивающим подвижность в почве и доступность растениям молибдена, относит увеличение концентрации в почвенном растворе анионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{COOH}^-$  (наблюдается при внесении извести  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  и фосфорных удобрений) и минерализацию органического вещества почвы. К факторам, уменьшающим подвижность в почве и доступность растениям молибдена, он относит увеличение концентрации ионов  $\text{H}^+$ ; обогащение

почвы  $Al(OH)_3$  и  $Fe(OH)_3$ ; внесение физиологически кислых минеральных удобрений без сочетания с известью; закрепление молибдена гуминовыми кислотами почвы. Дефицит молибдена в почве может создаться при внесении серных удобрений (Буркин И.А., 1968). Причина отрицательного влияния сульфатов, возможно, заключается в их подкисляющем действии на почву. К.К. Бергер и П.Ф. Пратт (1965) это влияние связывают с конкуренцией за место поглощения на корнях двух ионов, т. е.  $MoO_4^{2-}$  и  $SO_4^{2-}$ , имеющих одинаковую величину и несущих одинаковые заряды.

На подвижность молибдена существенное влияние оказывают и окислительно-восстановительные процессы. Высокая степень увлажнения почвы приводит к уменьшению содержания в ней подвижного молибдена, в результате более интенсивного развития восстановительных процессов. Так, по данным М.И. Корсуновой и А. Джейнал (1988), затопление почвы снизило содержание молибдена с 0,12 до 0,03 мг/кг.

Концентрация молибдена в грунтовых и поверхностных водах чаще всего колеблется от следовых количеств до 0,2 мг/кг (Ильин В.Б., 1985). В природных водах Краснодарского края его содержится в среднем 1,9-2,2 мкг/л (Тонконоженко Е.В., 1973).

Молибден в клетках растений вступает во взаимодействие с фосфором и оказывает положительное влияние на биосинтез нуклеиновых кислот. Он действует на реакции обмена информационной РНК, катализируемые соответствующими ферментами (РНК-полимеразой и полинуклеотидфосфорилазой). Молибден при этом реагирует с фосфором нуклеотидов, а также взаимодействует с рибосомами, которые непосредственно осуществляют биосинтез белка при участии иРНК и активированных аминокислот. Активирование аминокислот осуществляется в реакциях, включающих АТФ. В процессе биосинтеза белков молибден взаимодействует не только с фосфором, но и с магнием и калием (Авдонин Н.С., Арес И.П., 1966).



Молибден оказывает ингибирующее воздействие на кислую фосфатазу, тем самым предохраняя фосфорилированные соединения от преждевременного гидролиза (Ивченко В.И., 1980). При молибденовой недостаточности в тканях растений увеличивается содержание минерального фосфора и уменьшается количество фосфорорганических компонентов, в т. ч. энергоемких – нуклеозиды и трифосфатов (Ивченко В.И., Тернавский А.Н., 1976). Молибден, образуя комплексы с АТФ, способствует нуклеиновому обмену. Он выполняет защитную реакцию в отношении токсичного влияния на растения подвижного алюминия (Ратнер Е.И., Акимочкина Т.А., 1968). Молибден усиливает поступление азота в растения и ускоряет синтез амидов, аминокислот и белков. Способствуя синтезу белков и повышая их устойчивость, он увеличивает содержание хлорофилла в листьях, тем самым усиливает интенсивность фотосинтеза. Молибден оказывает влияние на поглощение растениями элементов минерального питания: способствует поглощению фосфора, калия, марганца и подавлению – железа, серы (Собачкина Л.Н., 1965). Установлено положительное влияние молибдена на морозостойкость и засухоустойчивость растений (Володько И.К., 1983).

При недостатке молибдена в питательной среде в листьях накапливаются нитраты, а содержание в них аминокислот, амидов и протеина снижается. Растения при этом выглядят слаборазвитыми и имеют бледно-желтую окраску. Визуальными признаками молибденового голодания у риса служит бледно-зеленая окраска листьев и резкое торможение роста растений.

Симптомы избытка молибдена у злаков: хлороз листьев, угнетение роста корней, слабое кущение. Отрицательное действие микроэлемента на растения риса начинает проявляться при содержании в почве более 5 мг/кг подвижного молибдена (Имоно М., Китагиси У., 1962).

**Цинк.** Цинк – химический элемент II группы периодической системы Д.И. Менделеева с порядковым номером 30 и атомной массой 65,38; синевато–белый металл. В природе встречаются пять стабильных изотопов цинка:  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$  и  $^{70}\text{Zn}$ , относительная распространенность которых на Земле составляет соответственно 48,6; 27,9; 4,1; 18,8 и 0,6 %. Искусственно получены 9 радиоактивных изотопов, среди которых наиболее изученными являются  $^{62}\text{Zn}$ ,  $^{63}\text{Zn}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{69\text{m}}\text{Zn}$ ,  $^{69}\text{Zn}$ ,  $^{71\text{m}}\text{Zn}$  и  $^{72}\text{Zn}$ , имеющие период полураспада соответственно 9,26 ч, 38,1 мин, 243,9 сут., 13,76 ч, 57 мин, 3,92 ч и 46,5 ч.

Электронная структура атома цинка:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ ; атомный радиус 133,2, ковалентный – 125, ионный:  $\text{Zn}^{2+}$  – 83 пм; электроотрицательность: по Полингу 1,65, по Оллреду 1,66; эффективный заряд ядра: по Слейтеру 4,35, по Клементи 5,97, по Фрезе-Фишеру 8,28 (Эмсли Дж., 1993).

Кларк цинка в земной коре равен  $5 \cdot 10^{-3}$  %, морской воде –  $5 \cdot 10^{-6}$  %, растениях –  $3 \cdot 10^{-4}$  %, животных –  $1 \cdot 10^{-3}$  % (Виноградов А.П., 1957).

В почвообразующих породах и педосфере цинк представлен рядом минеральных и органических соединений. Известно 66 минералов цинка, важнейшие из них: цинковая обманка (сфалерит)  $\text{ZnS}$ , вюртцит  $\text{ZnS}$ , цинковый шпат (смитсонит)  $\text{ZnCO}_3$ , каламин  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ZnCO}_3$ , ганит  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , виллемит  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , цинкит  $\text{ZnO}$ , монгеймит  $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{CO}_3$ , гидроцинкит  $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ , трустит  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{SiO}_4$ , гетеролит  $\text{Zn}(\text{Mn}_2\text{O}_4)$ , франклинит  $(\text{Zn}, \text{Mn})[\text{Fe}_2\text{O}_4]$ , осалькофанит  $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Mn}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , госларит  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , цинкхальканит  $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , адамин  $\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ , тарбуттит  $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ , деклуазит  $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{Pb}(\text{VO}_4)\text{OH}$ , леграндит  $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , гопейт  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Изоморфные примеси элемента в глинистых минералах верхних горизонтов различных типов почв составляют 31-67 % от валового содержа-

ния (Зырин Н.Г., Мотузова Г.В., Обухов А.И., 1974). Цинк осаждается или окклюдируется гидроксидами железа и алюминия, с которыми в почвах связано около 60 % от его валового содержания (Мотузова Г.В., 1972). Содержание цинка в горных породах изменяется в широких пределах: в ультраосновных – 50–118 мг/кг, в основных – 104–220, в средних – 35–120, кислых – 30–140 и осадочных – 57–125 мг/кг (Шоу Д., 1969). В содержании цинка в осадочных породах отмечается явная тенденция к его накоплению в связи с утяжелением гранулометрического состава, увеличением количества в них илистой фракции. Наиболее часто встречаемые почвообразующие породы на территории Российской Федерации – глины и глинистые сланцы содержат 50–80 мг/кг цинка, лесс и лессовидные суглинки – 40–80, покровные суглинки – 30–70, валунные суглинки – 30–80, пески и супеси – 5–20, элювий известняков, доломитов – 5–15 мг/кг (Обухов А.И., Плеханова И.О., Ли С. К., 1992). В однотипных породах, имеющих одинаковый химический состав, но находящихся в различных геохимических провинциях, величина среднего содержания цинка значительно варьирует. Так, по данным А.И. Обухова, И. О. Плехановой и С.К. Ли (1992), в гранитах Европейской территории бывшего СССР среднее содержание элемента было 20 мг/кг, в то время как граниты США содержали 58 мг/кг. Значительно больше цинка в почвообразующих породах Грузии, особенно в основных, в которых он сосредоточен главным образом в магнетитах (Зырин Н.Г., Мотузова Г.В., Симонов В.Д. и др., 1979).

При растворении цинк содержащих минералов в процессе выветривания образуется подвижный ион  $Zn^{2+}$ , особенно в кислых окислительных средах. Однако цинк легко адсорбируется как минералами, так и органическими компонентами, поэтому в большинстве типов почв наблюдается его аккумуляция в перегнойно-аккумулятивном горизонте (Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

Содержание цинка в почвах мира изменяется в пределах 10-300 мг/кг. В пахотном 0-20 см слое основных типов почв Европейской части бывшего СССР содержится 20-90 мг/кг цинка (таблица 16; Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканов А.Н., 1959).

Таблица 16 –Содержание цинка в почвах, мг/кг

Почва	Среднее	Пределы колебания
Тундровые	60	53–76
Дерново-подзолистые	35	20–67
Серые лесные	46	28–65
Черноземы	62	24–90
Каштановые	53	–
Сероземные	44	26–63
Красноземные	59	46–73

Высоким содержанием цинка отличаются почвы тундры, черноземы и красноземы. Повышенное количество цинка в черноземах М.В. Каталымов (1957; 1965) связывает с богатством этих почв гумусом, а в красноземах – с высоким содержанием этого элемента в почвообразующих породах и, прежде всего в андезитах и базальтах. Большое содержание цинка в почвах тундры, по его мнению, также связано с химическим составом почвообразующих пород и влиянием тундровой растительности. Значительно меньшее количество микроэлемента содержат дерново-подзолистые, серые лесные и сероземные почвы. За эталон содержания валового цинка принято его количество в курском черноземе – 52 мг/кг почвы. По данным А. Н. Борисовой (1965), в черноземах Кубани содержится 51–75 мг/кг валового цинка.

В почвах, не подверженных техногенным воздействиям, существует прямая зависимость между содержанием цинка в почве и в материнской породе. В ее основе лежат механизмы поведения элемента при выветривании горных пород, мине-

ралов и при почвообразовании. При разрушении пород освобождающиеся ионы цинка фиксируются и удерживаются компонентами почв. Глинистая часть почв, органическое вещество, оксиды и гидроксиды железа наиболее ответственны за уровень содержания этого элемента в почве. Причина колебаний содержания цинка в почве заключается в фациальном различии пород, а также обусловлена поверхностным, т. е. эрозионным стоком и неоднородностью растительного покрова (Обухов А.И., Плеханова И.О., Ли С.К., 1992).

Как было показано Н.Г. Зыриным (1968), варибельность содержания цинка в почвах в пределах Русской равнины возрастает с юга на север, от каштановых и сероземных к серым лесным и дерново-подзолистым почвам бореального пояса, что совпадает с параллельным увеличением варьирования состава пород, гумуса, поглощенных оснований в том же направлении.

Распределение цинка по профилю почв, как правило, достаточно равномерное, и различные колебания связаны с содержанием в почвенных горизонтах органического вещества, глинистой фракции, карбонатов, а также с палеопроцессами почвообразования, если они существенно влияют на современный состав почв и педогенез (Алексеев А.А., 1985).

Распределение цинка в профиле почв хорошо согласуется с особенностями почвообразовательного процесса. В дерново-подзолистых почвах на покровных и валунных суглинках количество цинка меньше и равно его содержанию в почвообразующих породах. В сильноподзолистых почвах со слабовыраженным перегнойно-аккумулятивным горизонтом цинка несколько меньше, чем в почвообразующих породах. Подзолистый горизонт наиболее обеднен этим элементом. В гумусовом горизонте дерново-подзолистых почв слабо проявляется аккумуляция цинка. В иллювиальных горизонтах, более тяжелых по гранулометрическому составу, цинка содержится больше, чем в вышележащих горизонтах, по сравнению с таковым в почвообразующих породах, и может быть даже вы-

ше, чем в перегнойно-аккумулятивных горизонтах. Почвы дерново-подзолистой подзоны наиболее дифференцированы по профильному распределению цинка. Большое накопление элемента характерно для новообразований этих почв – орштейнов и железисто-марганцевых примазок, где оно в 2-5 раз выше, чем во вмещающей их почве или породе (Обухов А.И., Плеханова И.О., Ли С.К., 1992).

В гранулометрических фракциях почв концентрация цинка увеличивается по мере уменьшения размера частиц. Как известно, во фракциях песка и крупной пыли сосредоточены в основном первичные минералы. Содержание цинка в этих фракциях определяется характером почвообразующих пород, их генезисом, типами выветривания и почвообразования. Наиболее высоким накоплением элемента характеризуется илистая фракция. В илистой фракции дерново-подзолистых и серых лесных почв преобладают гидрослюда и каолинит, в меньшем количестве присутствуют смешанослойные минералы, оксиды железа. В черноземах преобладают минералы смешанослойного образования монтмориллонитового типа. Это в определенной степени свидетельствует о связи цинка в илистой фракции с вторичными глинистыми минералами, оксидами железа, алюминия и органическим веществом (Акимцев В.В., Шакури Б.К., 1963; Зырин Н.Г., Чеботарева Н.А., 1979; Обухов А.И., Лурье Е. Н., 1983).

На распределение цинка по профилю почв оказывают влияние не только происходящие на данном этапе, но и предшествующие стадии почвообразовательного процесса. Это можно проиллюстрировать на примере солонцеватых каштановых почв Крыма, прошедших стадии солончака-солонца. Первоначально из-за близкого залегания щелочных грунтовых вод верхние горизонты этих почв наряду с легкорастворимыми солями обогащались цинкатами натрия. В дальнейшем, в процессе трансформации солонцов в каштановые почвы, наоборот, про-

исходил частичный вынос цинка за пределы почвенного профиля, что привело к обогащению им лессовидных почвообразующих пород (Обухов А.И., Плеханова И.О., Ли С.К., 1992).

Цинк в почве присутствует в виде различных соединений. При оценке форм элемента в почве А.А. Алексеев (1985; 1987) рекомендует обратить внимание на два аспекта. В первом случае определяют «доступную» растениям форму соединений посредством химических экстракций с помощью различных растворителей. Во втором – исследуют содержание цинка и его соединений в минеральной и органической частях почв, т. е. в составе первичных и вторичных минералов, оксидов и гидроксидов железа, марганца и алюминия, стабильных и лабильных гумусовых веществ.

Для определения группового или фракционного состава цинка используют два метода: 1) вещественный химический анализ и 2) механическое разделение пробы (Ягодин Б.А., Собачкина Л.Н., 1977). Первый метод базируется на селективной растворимости группы соединений элемента в различных по составу растворителях (Громова Е.А., 1973). Метод механического разделения исследуемой почвенной пробы используется для изучения распределения элемента по гранулометрическим фракциям (Мотузова Г.В., 1972).

Н.Г. Зырин, В.А. Большаков, Г.П. Дубиковский и др. (1972) среди форм соединений цинка выделяют три группы: 1) мобильные соединения – непосредственный источник и резерв питания растений – водорастворимые, ионообменные, непрочнофиксированные формы соединений; 2) фиксированные соединения – потенциальный резерв питания растений – хемосорбционные ионы, труднорастворимые соли, входящие в состав комплексных соединений стабильных органических веществ; 3) изоморфные примеси в минералах – стратегический резерв.

Согласно А.А. Алексеева (1987), классификация форм цинка строится с учетом метода выделения форм и перехода

соединений элемента в различные растворители: 1) водорастворимые; 2) обменноспособные; 3) легкорастворимые; 4) кислоторастворимые; 5) фиксированные и прочнофиксированные. С учетом этой общей классификации можно констатировать наличие в почве следующих форм цинка: 1) водорастворимой; 2) обменнопоглощенной минеральными органическими коллоидами; 3) в виде труднорастворимых химических соединений (гидроокиси, карбонаты, фосфиды и сульфиды); 4) в составе органического вещества почвы; 5) в кристаллической решетке почвенных минералов.

Существование тех или иных форм цинка в почвах определяется: составом и свойствами материнской породы, генезисом почв, процессами почвообразования и массообменом в почвах, реакцией среды и окислительно-восстановительными условиями. Чрезвычайно важное значение в образовании различных форм элементов в почвах имеют антропогенные факторы. Они влияют не только на изменение свойств почв, нарушение соединений в почвах, но и на интенсивное локальное загрязнение отдельных регионов соединениями цинка до уровней, во много раз превышающих естественные концентрации элемента в почвах (Глазовская М.А., 1981; Пинский Д.Л., 1992).

Все соединения цинка, за исключением находящихся в кристаллической решетке почвенных минералов, в различной степени используются растениями. Наиболее доступной для них является подвижная форма цинка, содержание которой в почвах редко превышает 1 % его валовых запасов. Как следует из сводки Н.Г. Зырина и Ю.Н. Зборищука (1981), почвы тундры и лесотундры, в основном оторфованные и болотные, содержат более 3 мг/кг подвижного цинка. Южнее, в пределах Кольского полуострова, содержание подвижной формы элемента в почвах составляет 1,5–2,0 мг/кг. В пределах остальной части северной тайги оно колеблется от 1,5 до 3,0 мг/кг. В песчаных и легкосуглинистых подзолистых и иловато-глеево-подзолистых почвах содержание подвижного цинка составляет



1,5–2 мг/кг, а в подзолисто-болотных почвах легкого гранулометрического состава в пределах северной тайги содержится менее 0,1, в восточных районах – 0,1–0,2 мг/кг. В среднетаежной и южнотаежной подзонах в подзолистых, болотно-подзолистых суглинистых почвах содержание подвижного цинка достигает 2–3 мг/кг, но в остальных почвах преобладают концентрации 0,5–1,5 мг/кг.

В почвах Латвии, Литвы и Эстонии количество подвижного цинка в слое 0–20 см составляет 1,0–1,5, иногда 1,5–2,0 мг/кг. Только для песчаных массивов отмечены концентрации 0,5–1,0 мг/кг.

Южнее, в пределах Белоруссии, украинского и белорусского Полесья, содержание подвижных соединений элемента в почвах крайне однообразно и лежит в пределах 0,5–1,0 мг/кг, а в украинском Полесье даже ниже 0,1–0,2 мг/кг; в болотных почвах средней и южной тайги оно колеблется от 2 до 5 мг/кг. В полосе перехода к лесостепной зоне почвы (преимущественно дерново-подзолистые) содержат 0,3–0,5 мг/кг элемента, т. е. столько же, сколько и серые лесные почвы Среднерусской возвышенности и Предуралья. Серые лесные почвы Украины характеризуются содержанием подвижного цинка около 1,0 мг/кг, а черноземы выщелоченные и оподзоленные – до 0,3 мг/кг.

Повышенным содержанием подвижного цинка отличаются сероземы Молдавии (до 2–3 мг/кг), в то время как черноземы типичные мощные Украины имеют в пахотном слое всего до 0,5 мг/кг элемента, а черноземы левобережной Украины даже до 0,3 мг/кг. Крайне низким содержанием подвижного цинка отличаются черноземы юга Украины, где его менее 0,1 мг/кг. Черноземы Донбасса выделяются на этом фоне более высокими концентрациями – до 1,0 мг/кг элемента. В почвах Крыма, особенно горного и предгорного, содержание подвижного цинка в слое 0–20 см доходит до 1,0 мг/кг.

Почвы Ростовской области содержат 0,2–0,3 мг/кг подвижных соединений элемента, а мицеллярно-карбонатные

черноземы Краснодарского края еще меньше (0,1–0,2 мг/кг). Довольно однообразны величины содержания подвижного цинка в почвах Приволжской возвышенности, Заволжья (0,1–0,3 мг/кг), и только в Предуралье, в серых лесных почвах Башкирии, его содержание в пахотном слое достигает 0,3–0,5 мг/кг.

Почвы Кавказа и Закавказья довольно различны по количеству подвижного цинка. В горно-луговых, горных дерново-карбонатных и горных черноземах Большого и Малого Кавказа в верхнем слое 0,5–1,0 мг/кг подвижного цинка. Черноземы и желтоземы Грузии содержат всего 0,2–0,3 мг/кг, а почвы Тальшских гор – до 3 мг/кг подвижных соединений элемента. Почвы Кура–Араксинской низменности содержат в слое 0–20 см до 1,0 мг/кг подвижного цинка, а горно-лесные почвы Кавказа – до 0,3 мг/кг. Относительно высоким содержанием подвижных соединений элемента (1,5–2,0 мг/кг) характеризуются почвы Арагатской долины. Много его и в верхнем слое восточного склона Малого Кавказа (до 3–5 мг/кг) и южных склонов Большого Кавказа.

Экстрагируемая по Пейве-Ринькису (1 н. КС1) подвижная форма помимо водорастворимых соединений включает и цинк, находящийся в обменно-сорбированном состоянии. Содержание обменного цинка в почвах составляет 15,2–35,5 % его валовых запасов. При этом меньше всего цинка содержится в черноземах. Несколько больше его в нейтральных дерново-подзолистых и дерново-карбонатных почвах. Кислые дерново-подзолистые и торфяно-глеевые почвы отличаются повышенным содержанием обменного цинка. Высоким содержанием обменного цинка отличаются бурая лесная почва (таблица 17; Алексеев А.А., 1985).

Таблица 17 –Содержание различных форм цинка в почвах

Почва	Форма цинка, % от общего содержания				Водорастворимая форма цинка, мкг/мл
	обменная	связанная с органическим веществом	связанная с Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	в кристаллической решетке минералов	
Дерново-подзолистая	21,6	31,7	41,2	5,5	2,70
Чернозем	15,2	19,4	50,0	15,0	0,29
Бурая лесная	35,5	26,0	26,7	11,8	0,53

Растворимость и доступность цинка в почвах имеют отрицательную корреляцию со степенью насыщенности кальцием и с содержанием соединений фосфора. Эти соотношения могут отражать как влияние адсорбции и осаждения, так и взаимодействие между этими элементами.

Б.А. Ягодин и И.В. Тищенко (1978) к факторам, контролирующим подвижность цинка в почвах, относят: реакцию почвенного раствора, содержание органического вещества и окислительно-восстановительные условия. Подвижность цинка увеличивается с повышением кислотности почвы. Влияние подщелачивания на мобильность этого элемента зависит от состава катионов почвенного раствора и поглощающего комплекса: в солонцеватых почвах, содержащих натрий, образуются растворимые цинкаты натрия; в карбонатных почвах, где в избытке кальций – нерастворимые цинкаты кальция. Фосфаты почвы, образуя труднорастворимые соединения с цинком, отрицательно влияют на его подвижность. Она снижается также с возрастанием гумусированности почвы, что объясняется способностью гуминовых и фульвокислот образовывать устойчивые комплексы с цинком.

Прослеживается связь между подвижностью цинка и окислительно-восстановительным режимом почвы: с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала почвы она сни-

жается. Так, по данным М.И. Корсуновой и А. Джейнал (1988), затопление почвы снизило содержание в ней подвижных форм этого элемента с 0,40 до 0,18 мг/кг. М.А. Тойкка, Е. М. Перевозчикова, Т.И. Левкина и др. (1973) также отмечают снижение подвижности цинка с уменьшением окислительно-восстановительного потенциала почвы и объясняют это образованием нерастворимых фосфидов и сульфидов цинка. К аналогичным выводам пришли и индийские исследователи М. Галдар и З. Магдал (1981), наблюдавшие значительное снижение подвижности этого элемента в затопленной рисовой почве из-за образования трехзамещенных фосфидов цинка. Кроме того, в области высоких значений рН необходимо учитывать влияние на растворимость и доступность цинка образования растворимых цинкорганических комплексов и комплексных анионных форм элемента (рисунок 13; Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., 1989).

На подвижность цинка в почве влияют и проводимые агротехнические приемы. К таким приемам, приводящим к повышению подвижности этого элемента в почве, относятся: внесение физиологически кислых азотных удобрений, обогащение почвы органическим веществом и усиление микробиологической активности почвы. Уменьшение подвижности цинка в почве вызывают: известкование и одностороннее внесение фосфорных удобрений в повышенных дозах (Акимцев В.В., 1962).

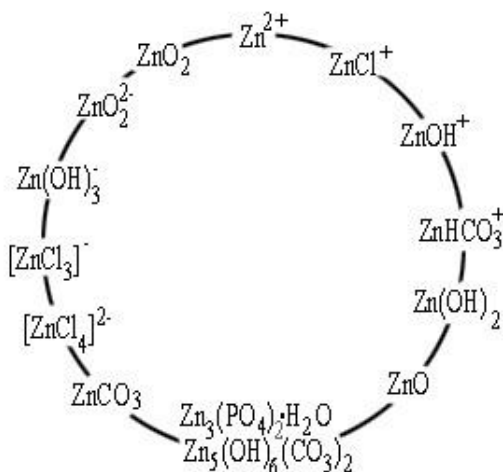


Рисунок 13 – Ионные формы и соединения цинка, присутствующие в почвах

Цинк – элемент, энергично мигрирующий с водой в ходе геологических и геохимических процессов. Он может также осаждаться из поверхностных и подземных вод в виде сульфидов (Тютюнова Ф.И., 1992). По данным Дж.В. Мура и С. Рамамурти (1987), содержание цинка в незагрязненных природных водах колеблется от 0,5 до 15,0 мкг/л. Массообмен цинка происходит не только в системах живое вещество – эуфотический слой океана и живое вещество – почвенный покров суши, но также в системе живое вещество планеты – атмосфера. Эродированные ветром почвенные частицы дают до 58 % цинка, поступающего из природных источников (таблица 18; Nriagu J.O., 1979).

Таблица 18 –Глобальное поступление цинка в окружающую среду

Природные источники	Поступление, $10^6$ кг/год	Антропогенные источники	Поступление, $10^6$ кг/год
Ветровая пыль	25	Добыча и переработка цветных металлов	117,82
Лесные пожары	2,1	Производство и использование железа и стали	61,0
Вулканические частицы	7,0	Сжигание угля, нефти, бензина, древесины и отходов	127,07
Растительность	9,4	Износ шин	2,2
Морские соли, поднятые ветром	0,01	Фосфорные удобрения и другие источники	6,3
Всего	43,51	Всего	314,39

Поступление цинка с растительной продукцией составляет около 20 %. Поступление микроэлемента с морскими солями, поднимаемыми ветром, незначительно, несмотря на их большие объемы. Существующее антропогенное поступление цинка в окружающую среду значительно превышает природное.

Природные концентрации цинка в атмосферных осадках разных регионов сильно отличаются. Наименьшие значения свойственны полярным и высокогорным районам, воздух которых содержит незначительное количество пыли. Согласно В. В. Добровольского (1998), в снеге Антарктиды концентрация цинка составляет сотые доли микрограмма на литр, а в снежном покрове Шпицбергена достигает 31 мкг/л. Концентрация цинка в дождевых осадках над районами суши, не подвергающимся непосредственному техногенному загрязнению, составляет 10-40 мкг/л. Исходя из средней концентрации (20 мкг/л), можно считать, что в год на поверхность Мировой суши выпадает с атмосферными осадками  $2,28 \cdot 10^6$  т цинка. По В. В. Добровольскому (1998), общую картину рас-

пределения масс цинка в биосфере можно представить следующим образом:

Резервуары	Масса цинка, т
Мировая суша	
Нижняя тропосфера	$(0,0005-0,005) \cdot 10^6$
Растительность континентов	$75 \cdot 10^6$
Педосфера – торф и лесные подстилки	$14 \cdot 10^6$
Океан	
Нижняя тропосфера	$0,0028 \cdot 10^6$
Фотосинтезирующие организмы	$0,17 \cdot 10^6$
Растворенные формы	$6800 \cdot 10^6$
Земная кора	
Осадочная оболочка	$129 \cdot 10^{12}$
Гранитный слой	$418 \cdot 10^{12}$

В ноосфере проблемы геохимии цинка весьма разнообразны. Это и геохимические поиски месторождений цинка, и загрязнение среды, и производство удобрений. Галассофильность цинка  $6 \cdot 10^{-4}$  – намного выше, чем у железа и марганца. Технофильность цинка достаточно высока –  $5 \cdot 10^8$ , но все же ниже, чем у железа и марганца (Перельман А.И., 1989; Орлов Д.С., Безуглова О.С., 2000).

Рисовые почвы различаются по обеспеченности цинком (таблица 19; Шеуджен А.Х., Ашинов Ю.Н., Чехович Э.Е. и др., 2004). Аллювиальная луговая и аллювиальная лугово-болотная почвы характеризуются низким содержанием этого элемента (46,2–47,7 мг/кг), в луговой и лугово-черноземной почвах его несколько больше (48,4–50,6 мг/кг). Кларк цинка в рисовых почвах составляет 48,2 мг/кг.

Водорастворимого цинка в рисовых почвах очень мало — от 0,98 до 1,24 мг/кг и в среднем составляет 1,11 мг/кг. Доля его в изученных нами почвах в среднем составляет всего лишь 2,3 % от валового.

Таблица 19 — Валовое содержание цинка и формы его соединений в рисовых почвах, мг/кг

Цинк	Лугово-черноземная	Луговая	Аллювиальная луговая	Аллювиальная лугово-болотная
Валовой	50,6	48,4	46,2	47,7
Водорастворимый	1,24	1,08	1,13	0,98
Обменный	5,20	5,02	4,88	4,78
Прочносвязанный	44,2	42,3	40,2	41,9

В рисовых почвах обменного цинка содержится в среднем 5,0 мг/кг. Доля обменного цинка по всем почвенным разностям составляет примерно 10 % от его среднего валового количества. Преобладающая часть цинка в почве находится в прочносвязанном состоянии и входит в состав оксидов железа, глинистых минералов, первичных минералов и органического вещества почвы. Содержание прочносвязанного цинка колеблется от 40,2 до 44,2 мг/кг и в среднем составляет 42,1 мг/кг или около 85 % от его валового запаса.

### **3.2 ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТО В В РИСОВЫХ ПОЧВАХ КУБАНИ**

Содержание в почве подвижных форм микроэлементов, наряду с обеспеченностью макроэлементами и другими агрохимическими, физическими и гидромелиоративными параметрами, обуславливает ее эффективное плодородие. Следует отметить, что разные почвы рисовых полей Кубани отличаются по содержанию доступных растениям форм микроэлементов (таблица 20; Шеуджен А.Х., 1992).

Наибольшее количество водорастворимого бора обнаружено в лугово-черноземной солонцеватой почве, несколько меньше – в перегнойно-глеевой. Луговая, лугово-черноземная



и аллювиальная лугово-болотная почвы по содержанию бора несколько уступают вышеназванным и существенно не различаются между собой. Меньше всего водорастворимых форм этого элемента содержит аллювиальная луговая почва. Во всех почвах наблюдается четко выраженная тенденция его накопления в подпахотном горизонте. Такой характер распределения водорастворимого бора в рассматриваемых почвах объясняется его миграцией вниз по профилю вместе с глинистыми частицами и, прежде всего, с илистой фракцией.

Подвижным кобальтом лучше обеспечена лугово-черноземная солонцеватая почва. Наиболее бедны им аллювиальная лугово-болотная и аллювиальная луговая почвы. Близки по содержанию подвижного кобальта луговая, лугово-черноземная и перегнойно-глеевая почвы, содержащие его меньше, чем лугово-черноземная солонцеватая, но значительно больше, чем луговая и аллювиальная луговая. В исследуемых почвах, за исключением лугово-черноземной солонцеватой, наблюдается тенденция снижения количества подвижного кобальта в пахотном слое. Содержание его в пахотном слое лугово-черноземной солонцеватой почвы выше, чем в подпахотном горизонте.

Высоким содержанием подвижного молибдена характеризуется перегнойно-глеевая почва. Сравнительно мало его в лугово-черноземной солонцеватой и аллювиальной луговой почвах. Обеспеченность луговой, лугово-черноземной и аллювиальной лугово-болотной почв приблизительно одинаковая.

По содержанию подвижного молибдена они занимают промежуточное положение между перегнойно-глеевой и аллювиальной луговой почвами. В целом, количество его в рассматриваемых почвах невелико и слабо дифференцировано по профилю. Этому способствовали, по-видимому, ежегодно проводимые планировки чеков, а также длительное нахождение поля под слоем воды при выращивании риса.

Достоверное снижение за последние 20 лет наблюдалось для подвижных форм цинка, марганца и молибдена, причем наиболее четко эта тенденция прослеживается в аллювиальной лугово-болотной почве. Содержание подвижных форм бора и кобальта с 1987 по 2006 гг. существенно не изменилась и находится в пределах 95% доверительной вероятности. Наблюдается существенная тенденция к снижению содержания подвижных форм меди, однако она пока не превысила доверительную вероятность ( $p = 0,05$ )

Подвижным цинком наиболее бедны лугово-черноземная и аллювиальная луговая почвы, лучше обеспечена — перегнойно-глеевая. Луговая, лугово-черноземная и аллювиальная лугово-болотная почвы по количеству подвижного цинка практически не отличаются друг от друга и занимают промежуточное положение между лугово-черноземной и перегнойно-глеевой. Наблюдается слабая аккумуляция подвижных форм этого элемента в пахотном слое лугово-черноземной, аллювиальной лугово-болотной и перегнойно-глеевой почв. Цинк по профилю луговой почвы распределен равномерно. В аллювиальной луговой почве обнаружено больше цинка в подпахотном слое. Видимо, это связано с особенностями почвообразовательного процесса данных почв.

Таблица 20 – Содержание подвижных форм микроэлементов в почвах рисовых полей Кубани, мг/кг

Элемент	Слой почвы, см	Лугово-черноземная			Луговая			Аллювиальная лугово-болотная		
		1987г.	2006г.	Разница	1987г.	2006г.	Разница	1987г.	2006г.	Разница
<b>Mn</b>	0-20	48,6	46,8	-1,8	60,6	59,0	-1,6	56,6	53,4	-3,2
	20-40	50,4	49,5	-0,9	63,4	62,7	-0,7	58,2	56,4	-1,8
<b>Zn</b>	0-20	0,84	0,80	-0,04	0,86	0,83	-0,03	0,90	0,84	-0,06
	20-40	0,82	0,80	-0,02	0,86	0,85	-0,01	0,89	0,85	-0,04
<b>Cu</b>	0-20	4,24	3,42	-0,82	5,16	4,36	-0,80	4,11	3,10	-1,01
	20-40	4,22	3,50	-0,72	5,15	4,46	-0,69	4,98	3,94	-1,04
<b>Mo</b>	0-20	0,21	0,19	-0,02	0,20	0,19	-0,01	0,22	0,19	-0,03
	20-40	0,20	0,18	-0,02	0,20	0,19	-0,01	0,21	0,18	-0,03
<b>Co</b>	0-20	0,89	0,84	-0,05	0,92	0,88	-0,04	0,62	0,55	-0,07
	20-40	0,92	0,89	-0,03	1,02	1,00	-0,02	0,86	0,82	-0,04
<b>B</b>	0-20	0,92	0,86	-0,06	0,81	0,77	-0,04	0,96	0,89	-0,07
	20-40	1,26	1,23	-0,03	0,93	0,92	-0,01	1,04	1,00	-0,04

Наблюдается существенное различие почв зоны рисосеяния по обеспеченности подвижным марганцем. Сравнительно богаты этим элементом лугово-черноземная солонцеватая почва, несколько уступает ей луговая. За луговой следуют аллювиальная лугово-болотная и перегнойно-глеевая почвы. Замыкают этот ряд лугово-черноземная и аллювиальная луговая почвы. Во всех почвах отмечается обеднение пахотного слоя подвижным марганцем.

Больше подвижных форм меди обнаруживается в перегнойно-глеевой и лугово-черноземной почвах, несколько меньше – в луговой и аллювиальной луговой. Лугово-черноземная и аллювиальная лугово-болотная почвы наиболее бедны этим элементом. Наблюдается слабая аккумуляция подвижной меди в пахотном слое лугово-черноземной, луговой, аллювиальной луговой и перегнойно-глеевой почв. Подпахотный горизонт аллювиальной лугово-болотной почвы больше содержит подвижной меди, чем пахотный.

Необходимо отметить, что практически все почвы зоны рисосеяния Кубани низко- и среднеобеспеченны подвижными формами микроэлементов. Это связано с тем, что оросительные воды не могут в достаточной степени обеспечить почву необходимыми микроэлементами для нормального роста и развития растений риса.

Богарные почвы той же исходной генетической принадлежности отличаются лучшей обеспеченностью ими (таблица 21; Шеджен А.Х., 2000).

Содержание подвижных форм микроэлементов в почвах одного подтипа или рода значительно колеблется. В этом отношении особенно выделяется аллювиальная луговая почва. Коэффициент вариации содержания в ней подвижных форм микроэлементов в отдельных случаях достигает почти 100 %. Следовательно, эффективное применение микроудобрений возможно только после обследования каждого поля на содержание подвижных форм микроэлементов.

Таблица 21 – Влияние культуры риса на содержание подвижных форм микроэлементов в лугово-черноземной почве, мг/кг

Микроэлемент,	Слой, см.	Лугово-черноземная						Луговая						Аллювиальная лугово-болотная					
		орошаемая			неорошаемая			орошаемая			неорошаемая			орошаемая			неорошаемая		
		X	V, %	X	V, %	X	V, %	X	V, %	X	V, %	X	V, %	X	V, %	X	V, %		
B	0-20	0,92	37	1,28	25	0,81	49	1,20	40	0,96	50	1,32	36						
	20-40	1,26	40	1,32	28	0,93	37	1,24	36	1,04	23	1,44	21						
Co	0-20	0,89	38	1,12	23	0,92	23	1,14	12	0,62	44	0,82	32						
	20-40	0,92	36	1,16	20	1,02	33	1,17	20	0,86	40	0,88	26						
Mn	0-20	48,6	45	49,7	33	60,6	38	68,1	31	56,6	40	66,8	38						
	20-40	50,4	50	51,2	40	63,4	29	70,3	26	58,2	36	67,4	30						
Cu	0-20	4,24	27	5,36	18	5,16	26	5,44	18	4,11	22	5,18	18						
	20-40	4,22	30	5,31	20	5,15	29	5,30	22	4,98	39	5,20	20						
Mo	0-20	0,21	13	0,26	8	0,20	20	0,24	18	0,22	26	0,26	18						
	20-40	0,20	29	0,24	12	0,20	30	0,22	22	0,21	23	0,24	16						
Zn	0-20	0,84	56	0,98	34	0,86	86	0,99	38	0,90	30	1,02	24						
	20-40	0,82	42	0,94	28	0,86	86	0,97	40	0,89	20	1,04	22						

Считать, что вариация содержания подвижных форм микроэлементов в почвах зоны рисосеяния Кубани вызвана неодинаковой удобренностью, окультуренностью полей, различным количеством так называемых "остаточных элементов", — нет никаких оснований, т. к. микроудобрения под рис практически не применялись.

Здесь нет также и почв, регулярно удобряемых органикой. Судя по всему, вариация в содержании микроэлементов в почвах вызвана особенностями генезиса и неогенезиса почв дельты р. Кубань и, не в последнюю очередь, изменениями их гранулометрического и в большей мере – минералогического состава. По обеспеченности подвижными формами микроэлементов превосходство имеет перегнойно-глеевая почва. Однако, из-за малой мощности самой почвы содержание микроэлементов в корнеобитаемом слое недостаточно для получения высокого урожая зерна риса с хорошим качеством. Следовательно, практически все почвы зоны рисосеяния Кубани слабо обеспечены подвижными формами бора, кобальта, молибдена, цинка, марганца и меди.

На основании результатов вегетационных, полевых и производственных опытов, а также агрохимических обследований рисовых полей предлагается следующая шкала обеспеченности рисовых почв доступными растениям формами микроэлементов, которая несколько отличается от используемой для богарных почв региональной шкалы Е. В. Тонконоженко (1969). Эти отличия, прежде всего, обусловлены специфическими особенностями возделывания культуры риса и своеобразным окислительно-восстановительным режимом почв рисовников (таблица 22; Шеуджен А.Х., 1992).

Таблица 22 – Группировка рисовых почв Кубани по содержанию подвижных форм микроэлементов

Обеспеченность почв	Содержание подвижных форм микроэлемента, мг/кг почвы					
	бор	кобальт	марганец	медь	молибден	цинк
Низкая	>0,5	>0,5	>35	>4,5	>0,15	>1,0
Средняя	0,5-1,0	0,5-1,5	35-75	4,5-6,5	0,15-0,25	1,0-2,0
Высокая	>1,0	>1,5	>75	>6,5	>0,25	>2,0

Длительное возделывание риса приводит к изменению содержания в почве подвижных форм микроэлементов (таблица 23; Шеуджен А.Х., Штуц Е.Р., Досева О. А., 1993).

Таблица 23 – Влияние культуры риса на содержание подвижных форм микроэлементов в лугово-черноземной почве, мг/кг

Место отбора образца	Слой почвы, см	B	Co	Mn	Cu	Mo	Zn
Монокультура риса без применения удобрений	0-20	0,82	0,90	56,9	5,91	0,19	0,88
	20-40	1,30	1,09	58,1	5,82	0,20	0,83
Монокультура риса с сидератами	0-20	0,89	0,94	57,1	6,00	0,21	0,90
	20-40	1,32	1,11	59,2	5,86	0,21	0,82
Монокультура риса с применением минеральных удобрений	0-20	0,84	0,92	56,4	5,94	0,20	0,90
	20-40	1,36	1,09	59,5	5,85	0,20	0,79
Монокультура риса с сидератами + минеральные удобрения	0-20	0,93	0,96	56,9	6,02	0,20	0,91
	20-40	1,29	1,12	60,1	5,83	0,21	0,80
Оборот пласта многолетних трав в 8-польном севообороте	0-20	0,96	1,04	58,8	6,05	0,22	0,94
	20-40	1,30	1,13	61,2	5,82	0,22	0,82
Целинный участок	0-20	1,54	1,12	70,2	6,08	0,24	0,96
	20-40	1,28	1,10	58,8	5,84	0,21	0,80

В частности, сопоставление наличия микроэлементов в почве рисовых полей и целинного участка указывает на значительные потери из пахотного слоя подвижных форм марганца. Они особенно заметны на поле 50-летней монокультуры риса с применением только минеральных удобрений. В то же время наметилась слабовыраженная тенденция накопления марганца в подпахотном слое почвы.

Возделывание риса как при монокультуре, так и в севообороте существенно не повлияло на содержание подвижного кобальта в подпахотном слое почвы, но обусловило его снижение в пахотном горизонте.

Возделывание риса как при монокультуре, так и в севообороте существенно не повлияло на содержание подвижного кобальта в подпахотном слое почвы, но обусловило его снижение в пахотном горизонте.

Наиболее значительные потери водорастворимого бора наблюдаются на участках при монокультуре риса без применения минеральных удобрений. Обеднение пахотного слоя рисовников бором происходит как за счет выноса с урожаем и потерь со сбросными водами, так и выщелачивания в подпахотный горизонт, что подтверждает наблюдаемая тенденция возрастания его содержания в подпахотном слое почвы. Вместе с тем, если учесть, что целинный участок был расположен непосредственно в пределах рисовой оросительной системы, нельзя полностью исключить и возможность определенного обогащения пахотного слоя бором за счет поступления этого элемента с поднимающимися грунтовыми водами.

В отличие от бора, кобальта и марганца, обеднение почв рисовых полей молибденом и цинком наблюдается лишь при бессменной культуре риса. Причем, снижение количеств их подвижных форм в пахотном слое почв наблюдается независимо от внесенных сидератов и минеральных удобрений. При выращивании риса в севообороте



содержание этих элементов в почве практически не изменяется.

Специфические условия возделывания риса практически не сказываются на количестве подвижной меди как в пахотном, так и в подпахотном слоях почвы. Сохранение исходного уровня меди в почвах рисовых полей в какой-то степени обусловлено применением ранее на посевах риса медьсодержащих соединений для борьбы с водорослями и болезнями растений.

Содержание микроэлементов в почве изменяется в течение вегетационного периода (рисунок 14; Шеуджен А.Х., Аleshин Н.Е., 1996). Наибольшее количество водорастворимого бора в почве отмечается в фазу всходов риса, а в период кушения, выметывания и созревания содержание его постепенно снижается. Аналогичную закономерность отмечали А. Г. Багдасаров и М.М. Местер (1989), установившие уменьшение содержания водорастворимого бора к концу вегетации риса почти в два раза по сравнению с количеством его в допосевной период в болотно-луговых почвах Таджикистана. Внесение борных удобрений способствовало повышению содержания в почве водорастворимых форм этого элемента во все фазы вегетации риса. Так, при внесении 2 кг/га бора количество его водорастворимых форм в почве было выше в фазы всходы, кушение, выметывание и созревание соответственно на 18, 27 и 20 %. Повышение дозы борного удобрения до 3 кг/га способствовало еще более значительному увеличению концентрации его количества в почве во все фазы вегетации риса.

Характер изменения содержания подвижного кобальта в почве под рисом аналогичен динамике водорастворимого бора. Концентрация усвояемого растениями кобальта в период всходов риса превышала исходное содержание в почве, но в последующие фазы вегетации она снижалась. Кобальтовые удобрения, несомненно, оказывают положительное влияние

на количество подвижных форм кобальта в почве, однако различия между контролем и удобренными вариантами во все фазы вегетации риса в целом невелики. Объясняется это, прежде всего, высокой фиксирующей способностью почвы в отношении этого элемента.

Содержание подвижного молибдена в почве довольно значительно изменяется в течение вегетации риса. Так, если количество молибдена в почве в период всходов риса превышало первоначальное на 5 %, то в фазы кущения и выметывания, наоборот, было уже ниже соответственно на 10 и 15 %. Скорее всего, эти колебания связаны с изменениями окислительно-восстановительных условий в почве, т. к. невысокое потребление молибдена рисом не может существенно влиять на его динамику в почве. Внесенные молибденовые удобрения в некоторой степени сглаживают изменения содержания подвижного молибдена в почве. Обращает на себя внимание тот факт, что удобренные варианты, судя по количеству подвижного молибдена в почве, существенно не отличались друг от друга, хотя различия между внесенными под рис дозами весьма значительны.

Содержание подвижных форм цинка в почве изменяется в незначительных интервалах. Их количество в почве снижается в фазы кущения и выметывания риса. Цинковые удобрения существенно влияют на содержание подвижного цинка в почве. Уже норма 2 кг/га оказывает положительное действие на количество подвижных форм цинка в фазы всходы, кущение и выметывание, но не позволяет сохранить их исходное содержание в почве к концу вегетации риса. Норма 4 кг/га поддерживает исходный уровень цинка в почве. Лишь при внесении 6 кг/га цинкового удобрения отмечено некоторое увеличение его содержания в почве в конце вегетационного периода.

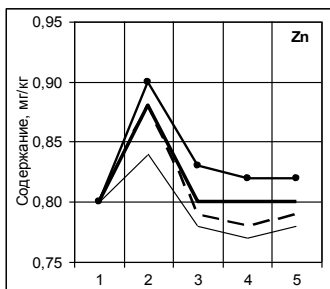
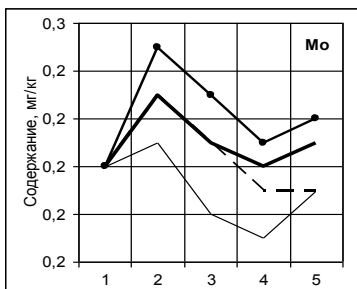
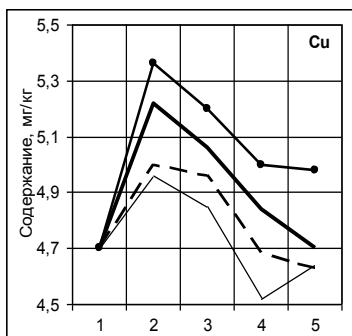
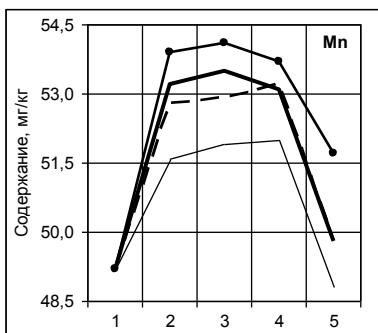
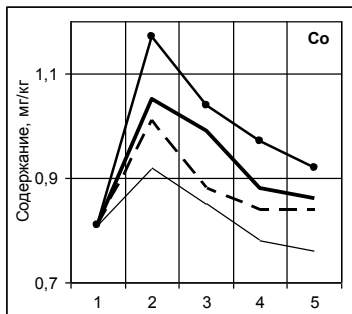
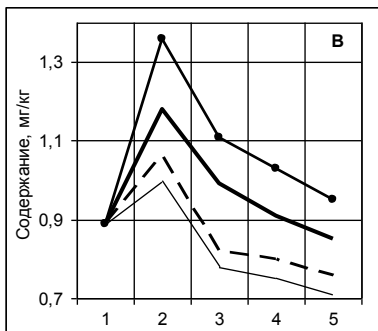


Рисунок 14 – Динамика содержания микроэлементов в почве при внесении микроэлементов под рис

1 – до посева, 2 – всходы, 3 – кушение, 4 – выметывание, 5 – после уборки урожая;

— без внесения микроудобрений; - - -  $B_1$ ,  $Co_1$ ,  $Mn_2$ ,  $Cu_2$ ,  $Mo_2$ ,  $Zn_2$ ;

—  $B_2$ ,  $Co_2$ ,  $Mn_4$ ,  $Cu_3$ ,  $Mo_4$ ,  $Zn_4$ ; —●—  $B_3$ ,  $Co_3$ ,  $Mn_6$ ,  $Cu_4$ ,  $Mo_6$ ,  $Zn_6$ .

В отношении меди следует отметить, что содержание подвижных форм меди в почве снижается к концу вегетационного периода растений. Уменьшение количества меди в период вегетации риса происходит за счет возрастающего потребления ее растениями и образования в затопленной почве нерастворимых соединений – гидрокарбонатов, фосфидов, сульфидов.

А.И. Бердникова и Л.П. Ионова (1982) считают, что уменьшение концентрации меди в пахотном горизонте почв рисовых полей возможно и за счет ее миграции вниз по профилю вместе с глинистыми частицами.

Медные удобрения способствовали возрастанию количества подвижной меди в почве во все фазы вегетации риса и позволяли сохранить ее на исходном уровне после уборки.

Таким образом, наибольшее количество водорастворимых форм бора, кобальта, молибдена, цинка и меди в почве отмечается в период всходов риса. По данным А.В. Бердниковой, Е.Д. Харькиной и Л.П. Бердниковой (1986), это происходит за счет разрушения их окристаллизованных форм в почве под воздействием оросительной воды.

Из изученной группы микроэлементов в почве больше всего содержится марганца. При этом имеет свои особенности и динамика его содержания. В отличие от других микроэлементов, количество подвижного марганца в почве увеличивается вплоть до фазы выметывания растений и снижается только к полной спелости зерна риса. Повышение подвижности марганца в затопленной почве связано с переходом окисленных его форм в восстановленные. Внесение марганцевых удобрений практически не влияет на динамику содержания микроэлемента в почве, но несколько пополняет ее подвижными формами марганца во все фазы вегетации растений риса.

Помимо почвы, источником микроэлементов для питания растений служит оросительная вода. В ней, в той или иной

степени, содержатся практически все известные химические элементы. Поэтому анализ оросительной воды на содержание микроэлементов – необходимое условие при расчете доз применения микроудобрений в рисоводстве. Реки и водохранилища Краснодарского края, являющиеся водоисточниками для орошения риса, различаются по содержанию микроэлементов (таблица 24)

Анализ содержания микроэлементов в воде показал, что в ней много бора, марганца, несколько меньше меди, цинка и совсем в незначительных количествах присутствуют кобальт и молибден. Наибольшее количество бора обнаружено в водах Шапсугского и Крюковского водохранилищ.

Таблица 24 – Содержание микроэлементов в природных водах, используемых для орошения риса на Кубани

Источник орошения	Содержание микроэлементов, мкг/л					
	Mn	Zn	Cu	Mo	Co	B
Река Кубань	17	10	4,2	0,9	1,1	54
Река Протока	13	12	3,5	0,7	1,2	48
Краснодарское водохранилище	23	16	5,2	3,0	1,6	74
Шапсугское водохранилище	26	15	6,0	2,8	1,6	72
Крюковское водохранилище	24	17	5,8	2,2	1,5	86
Варнавинское водохранилище	25	16	6,2	2,6	1,9	77
Среднее содержание микроэлементов в природных водах Кубани	21,3	14,3	5,15	2,03	1,5	68,5
Кларк речных вод	24	20	7,0	3,0	2,0	40
Кларк мирового океана	0,4	5	0,9	10,0	0,03	4450

Среднее содержание бора в основных водоисточниках Краснодарского края, используемых для орошения риса, составляет 68,5 мкг/л, что значительно ниже кларка Мирового океана (Добровольский В.В., 1983)

Кобальт содержится в водах всех обследованных рек и водохранилищ. Наибольшее его количество обнаружено в Варнавинском, Крюковском и Шапсугском водохранилищах — 1,6–1,9 мкг/л. наименьшее — 1,1 мкг/л — в р. Кубань. Среднее содержание кобальта в водах рек Краснодарского края составляет 1,5 мкг/л. что превышает кларк Мирового океана и ниже Кларка речных вод.

Концентрация молибдена в водах колеблется от 0,7 до 3,0 мкг/л и в среднем составляет 2,03 мкг/л. Этот показатель почти в 4 раза ниже кларка мирового океана. Причина сравнительно низкой концентрации в водах кроется в бедности молибденом почвообразующих пород и почв Краснодарского края. Наличие тесной связи между обеспеченностью почв микроэлементами и содержанием их в поверхностных и грунтовых водах в литературе отмечалось неоднократно (Бумбу Я. В., 1981; Ковальский В.В.. 1982; Ковалевский А. Л., 1991).

Цинк довольно равномерно распределен в водах обследованных водоисточников. В водах рек и водохранилищах его концентрация составляет 10–17 мкг/л. Этот показатель близок к кларку Мирового океана.

Медь присутствует во всех водоисточниках. Однако наименьшее ее содержание обнаруживается в водах рек Кубань и Протока. Более высокое содержание меди в водах водохранилищ связывают с наличием в них подвижного органического вещества (Иванов Г.М.. 1978). Последнее, хелатируя медь, препятствует ее выпадению в осадок (Мур Дж.В.. Рамамурти С. 1987).

Марганец — второй элемент по содержанию в воде после бора. Весьма широк диапазон его количеств в водах рек и водохранилищ — от 13 до 26 мкг/л. Средняя концентрация мар-

ганца в природных водах, используемых для орошения риса, равна 21,3 мкг/л. что выше кларка Мирового океана и близко к Кларку рек. Более высокая обеспеченность вод водохранилищ марганцем, на наш взгляд, связана с более интенсивными восстановительными процессами в них.

Аналитические данные по химическому составу вод рек и водохранилищ Краснодарского края, являющихся водоисточниками для орошения риса, по существу, не отличаются от результатов исследований других авторов (Коновалов Г.С . 1959; Тонконоженко Е.В., 1973), проведенных в этом регионе, а имеющиеся некоторые различия, по-видимому, связаны как со сроками, так и местом отбора проб.

При оросительной норме воды 14 тыс. м<sup>3</sup>/га на рисовые поля может поступать 960 г/га бора, 21 – кобальта, 28 – молибдена., 200 – цинка, 300 – марганца и 70 г/га меди, что превышает вынос этих элементов урожаем риса. Однако, основные количества микроэлементов в воде находятся в комплексных соединениях с органическим веществом и неорганическими ионами, что делает их в большинстве случаев практически недоступными для питания растений риса.

### **3.3 СОДЕРЖАНИЕ И ПОДВИЖНОСТЬ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ ЧЕРНОЗЕМНОГО ТИПА НА ПРИМЕРЕ ЧЕРНОЗЕМА ВЫЩЕЛОЧЕННОГО**

Удобрения являются материальной основой повышения плодородия почв и достижения высоких и устойчивых урожаев всех сельскохозяйственных культур. В связи с этим важнейшее значение для повышения сбора растениеводческой продукции имеет повышение обеспеченности сельскохозяйственных культур элементами минерального питания. Следует помнить, что почва является сложным органо-

минеральным телом, свойством которого является способность обеспечивать минеральным питанием сельскохозяйственные культуры, поэтому она должна быть обеспечена всеми элементами питания.

Важнейшим показателем агроэкологической оценки содержания в почве микроэлементов является их подвижность в почве, то есть степень их подвижности – отношение подвижных форм к валовому содержанию, выражаемая в процентах. На подвижность микроэлементов в почве влияет множество факторов, главными среди которых являются почвенные факторы (кислотность, ёмкость катионного обмена, степень насыщенности основаниями, содержание органического вещества и его фракционный состав).

В таблице 25 представлены данные по содержанию и степени подвижности некоторых микроэлементов в чернозёме выщелоченном Северо–Западного Предкавказья (Гайдукова Н.Г., Лебедевский И.А., 2005).

Таблица 25 – Степень подвижности микроэлементов в чернозёмном выщелоченном Северо-Западного Предкавказья

Микроэлемент	Валовое содержание, мг/кг	Содержание подвижных форм, мг/кг	Степень подвижности, %
Mn	514,88	64,75	12,5
Cu	19,31	0,91	4,7
Zn	70,17	2,48	3,5
Co	9,14	0,13	1,4

Низкая подвижность соединений марганца, цинка и кобальта в чернозёме выщелоченном обусловлена влиянием содержания гумуса, кислоторастворимых форм железа, фосфатов, физико-химическими свойствами почвы (Гайдукова Н. Г.). Влияние этих факторов на содержание микроэлементов нами оценивалось нелинейным корреляционно-



регрессионным методом. Выявлены значимые зависимости содержания подвижного марганца и валового содержания кобальта от содержания гумуса и кислоторастворимых форм железа.

Влияние исследуемых почвенных факторов на состояние изучаемых микроэлементов определялось с помощью комплексного регрессионно-корреляционного анализа в программной среде Statistica 6 (Боровиков В.П., 1999). Для определение характера взаимосвязи были построены трёхмерные поверхности отклика по результатам линейного корреляционного анализа. Массив экспериментально полученных статистически обработанных точек оценивался методами описательной статистики (таблицы 26, 27).

Таблица 26 – Группировка почв по обеспеченности растений микроэлементами по Пейве -Ринькису (ВИУА, 1983)

Обеспеченность	Содержание микроэлементов в почве, мг/кг					
	Mn (0,1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Cu (1н. HCl)	Zn (1н. KCl)	Co (1 н. HNO <sub>3</sub> )	Mo (по Григгу)	B (H <sub>2</sub> O)
1-я группу растений (невысокий вынос микроэлементов)						
Низкая	< 15	< 0,5	< 0,3	< 0,3	< 0,05	< 0,1
Средняя	15–30	0,5–1,5	0,3–1,5	0,3–1,0	0,05–0,15	0,1–0,3
Высокая	>30	> 1,5	> 1,5	> 1,0	> 0,15	>0,3
2-я группа растений (повышенный вынос микроэлементов)						
Низкая	< 45	< 2,0	< 1,5	< 1	< 0,2	<0,3
Средняя	45–70	2–4	1,5–3,0	1–3	0,2–0,3	0,3–1,0
Высокая	> 70	> 4,0	> 3,0	> 3,0	> 0,3	> 0,5
3-я группа растений (высокий вынос микроэлементов)						
Низкая	< 100	< 5,0	< 3,0	< 3,0	< 0,3	< 0,5
Средняя	100–150	6–7	3,0–5,0	3–5	0,3–0,5	0,5–1,0
Высокая	> 150	> 7,0	> 5,0	> 5,0	> 0,5	> 1,0

Таблица 27 – Группировка почв Кубани по обеспеченности растений микроэлементами по вытяжке Пейве – Ринькиса, мг/кг (Тонконоженко Е.В., 1969)

Обеспеченность	Mn	Cu	Co	Mo	B
Бедные	< 40	2,5–4,5	1,0–2,0	<0,12	0,30–0,65
Среднеобеспеченные	40–80	4,5–7,0	2,0–2,5	0,12–0,16	0,65–0,90
Богатые	80–120	7,0–9,0	2,5–3,0	0,16–0,20	0,90–1,25
Очень богатые	< 120	< 9,0	3,0–4,0	<0,20	< 1,25

Таблица 28– Группировка почв по обеспеченности растений микроэлементами (экстрагент: ацетатно-аммиачный буфер pH 4,8)

Обеспеченность	Содержание микроэлементов в почве, мг/кг			
	Mn	Cu	Zn	Co
1-я группа растений (невысокий вынос микроэлементов)				
Низкая	< 5	< 0,1	< 1,0	< 0,07
Средняя	6–10	0,1–1,2	0,1–0,2	0,07–0,15
Высокая	>10	> 0,2	> 0,2	> 0,15
2-я группа растений (повышенный вынос микроэлементов)				
Низкая	< 10	< 2,0	< 0,2	< 0,15
Средняя	10–20	0,2–0,5	0,2–0,5	0,16–0,30
Высокая	> 20	> 0,5	> 0,5	> 0,3
3-я группа растений (высокий вынос микроэлементов)				
Низкая	< 20	< 0,5	< 0,5	< 0,3
Средняя	20–40	0,5–1,0	0,5–1,0	0,3–0,7
Высокая	> 40	> 1	> 1,0	> 0,7

Из данных таблицы 28 видно, что наиболее переменными показателями от условий опыта являются содержание подвижных форм марганца, меди, цинка и кобальта, об этом говорит степень их вариации, которая превышает 15%. Это свидетельствует о довольно высокой обменной способности

этих элементов между почвенным раствором и твердой фазой почвы.

Анализ данных показывает, что содержание подвижных форм меди и цинка для растений в почве является средним и высоким соответственно. Содержание кобальта низким, а марганца высоким. Таким образом, наблюдается тенденция к дефициту микроэлементов для растений в зоне распространения черноземов выщелоченных Северо–Западного Предкавказья.

### **3.4 НОРМИРОВАНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕ**

При проведении агрохимической оценки почв по обеспеченности микроэлементами необходимо помнить, что практически все микроэлементы в повышенных концентрациях являются тяжелыми металлами.

Тяжелые металлы (ТМ) относятся к приоритетным загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах. Особое место занимает изучение состояния тяжелых металлов в почве, так как, она является основным источником поступления ТМ в растения, а значит и в организм человека, что может нанести угрозу здоровью населения. Тем не менее, необходимо помнить, что тяжелые металлы являются необходимыми химическими элементами для жизнедеятельности практически всех живых существ, в том числе и человека, поэтому мониторинг их состояния в почве, воде и растениях имеет одну из приоритетных задач в современной экологии (Гайдукова Н. Г., 2002).

Термин тяжелые металлы, характеризующий широкую группу загрязняющих веществ, получил в последнее время значительное распространение. В различных научных и прикладных работах авторы по-разному трактуют значение этого понятия. В

связи с этим количество элементов, относимых к группе тяжелых металлов, изменяется в широких пределах. В качестве критериев принадлежности используются многочисленные характеристики: атомная масса, плотность, токсичность, распространенность в природной среде, степень вовлеченности в природные и техногенные циклы (Добровольский В.В., 1980).

На сегодняшний день к тяжелым металлам относят более 40 металлов периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой свыше 50 атомных единиц: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi и др. При этом немаловажную роль в категорировании тяжелых металлов играют следующие условия: их высокая токсичность для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции и биомagniфикации. Все металлы, попадающие под это определение активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов. По классификации Н.Реймерса (1969), тяжелыми следует считать металлы с плотностью более  $8 \text{ г/см}^3$ . Таким образом, к тяжелым металлам относятся Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg.

В живом организме не только присутствуют все химические элементы, но каждый из них выполняет определённую биологическую функцию. Достоверно установлена роль около 30 химических элементов, без которых организм человека не может нормально существовать. Эти элементы называют жизненно необходимыми. Организм человека состоит на 60% из воды, 34% приходится на органические и 6% - на неорганические вещества. Основными компонентами органических веществ являются углерод, водород и кислород, в их состав также входят азот, фосфор и сера. В неорганических веществах человека обязательно присутствуют 22 химических элемента: Ca, P, O, Na, Mg, S, B, Cl, K, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cr, Si, I, F, Se. Учёные договорились, что если массовая доля элемента в организме превышает 10-2 %, то его следует

считать макроэлементом. Доля микроэлементов в организме человека  $10^{-3}$ – $10^{-5}\%$ . Если содержание элемента ниже  $10^{-5}\%$ , его считают ультрамикроэлементом. Более совершенная физиолого-агрохимическая классификация химических элементов предложена А.Х. Шеудженом (2003). Автор подразделил все известные химические элементы на шесть групп:

1. Макроэлементы
2. Мезоэлементы
3. Микроэлементы
4. Ультрамикроэлементы
5. Инертные элементы (образующие главную подгруппу VIII группы Периодической системы Д.И. Менделеева)
6. Техногенные элементы (элементы искусственного происхождения в результате техногенеза).

Тяжелые металлы в жизни живых существ играют двойную роль – с одной стороны в высоких концентрациях они являются токсинами и способны наносить угрозу здоровью человека, а с другой стороны они необходимы для его жизнедеятельности.

В составе растений обнаружены практически все химические элементы периодической системы Д.И. Менделеева. Между тем для нормального прохождения жизненного цикла им необходимо лишь 17 из них: С, Н, О, N, P, K, Si, S, Ca, Mg, Fe, Mn, B, Co, Zn, Cu, Mo. С, Н и О поступают в растения преимущественно в виде  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , а остальные поглощаются преимущественно из почвенного раствора. Около 99 % массы растений приходится на водород, углерод, кислород, азот и лишь 1 % – занимают другие элементы. На долю углерода приходится – 50–60 % водорода – 3–4, кислорода – 25–30, азота – 9–10 % сухого вещества. В тоже время в земной коре на долю углерода, водорода и азота приходится лишь около 1 %. Помимо перечисленных 17 элементов отдельные культуры положительно относятся на внесение Al, Na, Cl, F, W, I, Li. Эти

элементы принято называть условно необходимыми, поскольку их необходимость для всех растений экспериментально окончательно не установлено (Шеуджен А.Х., 2003).

Тяжелые металлы в виде различных соединений присутствуют фактически во всех объектах биосферы (таблица 29). Они интенсивно входят в биосферные миграционные циклы (рисунок 15).

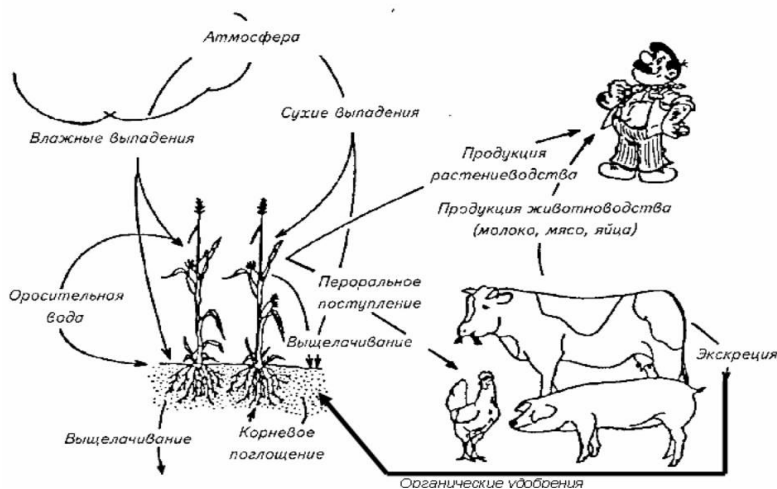


Рисунок 15 – Миграция тяжелых металлов (Черников В.А., 2000).

Особый интерес представляет содержание тяжелых металлов в почве, так как она является мощным барьером и, выводящим металлы из биосферного круговорота и в то же время мощным «аккумулятором», накапливающим металлы в повышенных концентрациях.

Почва – открытая подсистема в геохимическом ландшафте, потоки вещества и энергии в которой связаны с приземной атмосферой, растительностью, с поверхностными и почвенно-грунтовыми водами. Почвы регулируют процессы миграции веществ в ландшафтах, проявляя буферность в отноше-

нии загрязняющих веществ; кислые почвы могут нейтрализовать щелочные соединения, карбонатные – нейтрализовать кислые выпадения (Глазовская М.А., 1981).

Значительная часть элементов, поступающих на поверхность почв с техногенными потоками, задерживается в верхнем горизонте почвы. Состав и количество удерживаемых элементов зависят от содержания и состава гумуса, кислотности и окислительно–восстановительных условий, сорбционной способности, интенсивности биологического поглощения. (Добровольский В.В., 1983).

В середине прошлого века были найдены пределы выносимости для живых организмов по содержанию тяжелых металлов в почве (таблица 30)

Таблица 29– Содержание ТМ в различных объектах биосферы, мг/кг сухой массы (по Войткевичу Г.В. с соавт., 1990; по Торшину С.П. с соавт., 1990)

Элемент	Литосфера	Почвы	Растения	Животные (в мышцах)
Mn	1000	1000 (20-10000)	0,3-1000	0,2-2,3
Zn	85	90 (1-900)	1,4-600	240
Cu	47	30 (2-250)	4-25	10
Co	18	8 (0,05-65)	0,01-4,6	0,005-1
Pb	16	35 (2-300)	0,2-20	0,23-3,3
Cd	0,13	0,35 (0,01-2)	0,05-0,9	0,14-3,2
Hg	0,083	0,06	0,005-0,02	0,02-0,7

Таблица 30 – Оптимум и пределы выносимости для живых организмов содержания тяжёлых металлов в

почве, мг/кг почвы (по Ковальскому В.В., Андриановой Г.А., 1970) .

Элемент	Нижняя пороговая граница	Норма содержания	Верхняя пороговая граница
Марганец	400	400–3000	3000
Цинк	30	30–70	70
Медь	6–15	15–60	60
Кобальт	2–7	7–30	30

С учётом содержания тяжёлых элементов в почве - их постоянной трансформацией из твёрдой фазы почвы в почвенный раствор и наоборот необходимо подходить к изучению проблемы накопления тяжёлых металлов в почве комплексно, рассматривая не только содержание самого металла, но и формы его нахождения в почве.

Часть высокотоксичных элементов может переходить в труднодоступные для растений соединения, другие элементы, мобильные в данной почвенно-геохимической обстановке, могут мигрировать в почвенной толще, представляя потенциальную опасность для биоты. Часть элементов может выноситься за пределы почвенного профиля, хотя в почвах с водозастойным режимом такие биогеохимически активные, легкодоступные вещества могут представлять наибольшую опасность. Подвижность элементов в значительной степени зависит от кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий в почвах. В кислых почвах с преимущественно окислительными условиями (подзолистые с хорошим дренажом) такие элементы, как Hg и Cd образуют легкоподвижные соединения, но большая группа элементов в этих условиях слабоподвижна (Pb, As, Se). В кислых глеевых почвах (тундрово-глеевые, глеево-подзолистые) подвижность большинства элементов уменьшается. Если в составе



загрязняющих веществ присутствуют соединения серы, то малоподвижные сульфиды могут образовываться в восстановительных условиях (Орлов Д.С., 2000). В нейтральных почвах подвижны соединения цинка, ванадия, мышьяка, селена, которые могут выщелачиваться при сезонном промывании почв. Накоплению ряда элементов в неподвижных и слабоподвижных соединениях способствуют процессы изоморфного замещения в кристаллических решетках, сорбция, соосаждение с полуторными оксидами, образование слаборастворимых органоминеральных комплексов. Присутствие в составе илестой фракции монтмориллонита, неокристаллизованных полуторных оксидов, гуминовых кислот усиливает сорбционные барьеры (Садовникова Л.К., Орлов Д.С., 2006).

Накопление подвижных, особо опасных для биоты соединений элементов зависит от водного и воздушного режимов почв: аккумуляция их, наименьшая в водопроницаемых почвах промывного режима, увеличивается в почвах с непромывным режимом и максимальна в почвах с выпотным режимом. При испарительной концентрации и щелочной реакции могут накапливаться селен, мышьяк, ванадий в легкодоступной форме, а в условиях восстановительной среды — ртуть в виде метилированных соединений.

В кислых почвах с преобладанием окислительных условий (почвы подзолистого ряда, хорошо дренированные) такие тяжелые металлы, как Cd и Hg, образуют легкоподвижные формы. Напротив, Pb, As, Se образуют малоподвижные соединения, способные накапливаться в гумусовых и иллювиальных горизонтах и негативно влиять на состояние почвенной биоты. Если в составе загрязняющих веществ присутствует сера, в восстановительных условиях создается вторичная сероводородная среда и многие металлы образуют нерастворимые или слаборастворимые сульфиды. В заболоченных почвах Mo, V, As, Se присутствуют в малоподвижных формах. Значительная часть элементов в кислых заболоченных

почвах присутствует в относительно подвижных и опасных для живого вещества формах; таковы соединения Pb, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Cd и Hg. В слабокислых и нейтральных почвах с хорошей аэрацией (дерново-подзолистые, серые, лесные, дерново-карбонатные) образуются труднорастворимые соединения свинца, особенно при известковании. В нейтральных почвах подвижны соединения Zn, V, As, Se, а Cd и Hg могут задерживаться в гумусовом и иллювиальных горизонтах. По мере уменьшения кислотности опасность загрязнения почв перечисленными элементами увеличивается (Перельман А.И., 1979).

В слабокислых и нейтральных глеевых почвах (дерново-глеевых и перегнойно-глеевых южной части таежной зоны и зоны широколиственных лесов) значительная часть микроэлементов образует слабоподвижные соединения (As, Se, Cr). Свинец в этих условиях менее опасен, так как малоподвижен и практически недоступен растениям и другим живым организмам. Накопление слабоподвижных соединений элементов, присутствующих в малых количествах, свойственно нейтральным почвам с высоким содержанием гумуса, черноземам и лугово-черно-земным почвам. Этому накоплению способствуют процессы изоморфного замещения в кристаллических решетках, сорбция, соосаждение с гидроксидами железа и марганца, которые обычно присутствуют в почвах, и образование слаборастворимых минеральных комплексов.

Осаждение хорошо растворимых соединений и образование твердых фаз возможно только при упаривании природных растворов в условиях малого количества осадков и повышенной температуры. Для слаборастворимых соединений типа  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  выпадение в осадок контролируется произведением растворимости (ПР).

С ионами группы переходных элементов анионы поверхностных вод образуют комплексные соединения, что играет важную роль в геохимической миграции тяжелых металлов, в

том числе свинца, ртути, кадмия, олова. Многие внутрикомплексные соединения — хелаты — хорошо растворимы в воде и способствуют переносу ионов металлов в поверхностных и фунтовых водах. По мнению А.И. Перельмана (1979), образование комплексных ионов способствует повышению растворимости большинства металлов. Химический элемент связывается в форме устойчивого, хорошо растворимого комплексного соединения. Так, например, растворимость ртути значительно возрастает вследствие образования устойчивых ртутьорганических комплексов.

Химическая обстановка гипергенной миграции элементов в первую очередь характеризуется значениями pH и окислительно-восстановительного потенциала Eh среды. В условиях низких значений pH значительно возрастают растворимость и миграционная способность металлов. Такие катионы, как  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , могут мигрировать только в кислых растворах и легко осаждаются при повышении pH. В обычных незагрязненных природных водах, имеющих нейтральную реакцию, содержание таких элементов невелико. А.И. Перельман (1965) отмечал, что низкое содержание в водах таких катионов, как  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , вызвано возможностью их нахождения в растворе при относительно высоких уровнях кислотности, тогда как повышение pH растворов вызывает выпадение в осадок гидроксидов. Высокие значения pH способствуют миграции таких элементов, как  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ , подвижных в щелочных растворах с  $\text{pH} > 7$ .

Значительное число реакций в зоне активной миграции химических элементов происходит по типу окислительно-восстановительных реакций. Активными окислителями являются кислород, галогены,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ; активными восстановителями —  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ . Окислительно-восстановительный потенциал является важной геохимической константой природных растворов, определяющей

способность к окислению или восстановлению ионов. Эта способность зависит от присутствия одного или нескольких компонентов, определяющих направление окислительно-восстановительных реакций; к ним относятся свободный кислород, органические соединения, сероводород, ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . Удобным индикатором окислительно-восстановительного состояния среды может быть железо. Присутствие железа (II) говорит о наличии восстановительных процессов, а железа (III) (бурые, желтые, красноватые гидроксиды) – окислительных (Добровольский Г.В., 1997).

Важную роль в процессах геохимической миграции химических элементов играют алюмосиликатные и органические коллоиды, имеющие отрицательный заряд и обладающие значительной способностью к сорбции катионов калия, бария, никеля, кобальта, меди, цинка, магния, золота, вольфрама, аммония, натрия. Коллоиды гидроксидов железа адсорбируют анионы фосфорной кислоты, ванадия, мышьяка. Адсорбционная способность ионов обычно хорошо коррелирует со скоростью выщелачивания и подвижностью химических элементов в почве. На растворимость соединений тяжелых металлов большое влияние оказывает концентрация их в растворе. При очень низкой концентрации микроэлементы не выпадают в осадок при соответствующем изменении реакции среды и при добавлении осадителей. Этот фактор играет важную роль в случае металлов, образующих труднорастворимые соединения при величинах рН и Eh, характерных для природных вод (Алексеев В.А., 2000).

В работах В.С. Аржановой (1981) показана важная роль гумусового горизонта как физико-химического барьера для поллютантов, а также как арены изменения форм миграции. Специфику геохимических процессов в гумусовом горизонте почв обуславливают процессы превращения органических соединений.

Увеличение рН от 4 до 5,5 ведет к возрастанию сорбции цинка на гидрооксидах железа и алюминия. При рН 7,5 растворимость цинка увеличивается из-за образования комплексов с органическим веществом. Таким образом, с изменением рН меняется роль почвенных компонентов в сорбции тяжелых металлов. Медь (II) образует комплексы в более широком интервале рН. Добавление меди к почвенному раствору, содержащему цинк, ведет при рН 5 к снижению сорбции последнего, что является примером взаимного влияния ионов тяжелых металлов (Орлов Д.С., 1985).

Кислые почвы поглощают тяжелые металлы из растворов в меньшей степени, чем нейтральные или содержащие карбонаты. В то же время в таких почвах значительное количество меди связывается в комплексные соединения. Кислые почвы имеют меньшее число активных центров, занятых протонами, и ионами алюминия, что снижает возможность адсорбции  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Карбонатные, богатые кальцием почвы могут в большей степени сорбировать тяжелые металлы. Ион кадмия при этом образует малоустойчивые комплексы. В результате  $\text{Ca}^{2+}$  более подвижен в почвенном профиле по сравнению с  $\text{Cu}^{2+}$ .

Высокое содержание металлов, приходящееся на единицу органического вещества, в ряде случаев можно объяснить образованием многоядерных комплексов или наличием адсорбированных комплексов, в которых имеется неэквивалентное взаимодействие между органическими лигандами и ионами металлов. При высоком содержании гумуса интенсивно образуются органо-металлические комплексы в коллоидной и растворимой формах, что обуславливает высокую степень их подвижности. При интенсивно промывном режиме и низких значениях рН соединения тяжелых металлов растворяются и переходят в ионную форму. На территориях, где преобладают почвы с высокой степенью засоления, можно ожидать обра-

зование труднорастворимых соединений, содержащих тяжелые металлы (Ринькис Г.Я., 1979; Пейве Я.В., 1969, 1980).

При pH 6 кадмий присутствует в двухвалентной форме и полностью растворяется в водной фазе при условии, что она не содержит таких связывающих анионов, как фосфат или сульфид. Образование  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  начинается при pH 9, достигая максимума при pH 11. Образование  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  начинается при  $\text{pH} > 9$ . При pH 6–10 преобладает  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ . Все эти комплексы либо заряжены отрицательно, либо нейтральны, причем ион  $\text{Cd}^{2+}$  обнаруживается весьма редко. Отмечена возможность присутствия меди в гуминовых кислотах и фульвокислотах в форме комплекса медь-порфиринового типа. Гуминовые вещества активно реагируют с катионами, оксидами и гидроксидами металлов, образуя химически разнообразные и биологически устойчивые соединения (Садовникова Л.К., Орлов Д.С., 2006).

Гранулометрический состав оказывает непосредственное влияние на закрепление тяжелых металлов и их высвобождение; почвы тяжелого гранулометрического состава прочнее связывают металлы и поэтому последние меньше попадают в растения или грунтовые воды.

Поглощение тяжелых металлов почвами существенно зависит от реакции среды, а также от состава анионов почвенного раствора. Было обнаружено, что в кислой среде преимущественно сорбируются свинец, цинк, медь, в щелочной – кадмий и кобальт.

Тяжелые металлы способны образовывать сложные комплексные соединения с органическим веществом почвы, поэтому в почвах с высоким содержанием гумуса они менее доступны для химического поглощения.

Катионообменная способность зависит от минералогического состава илистой фракции, а также от количества органического вещества. Чем выше емкость катионного обмена, тем больше тяжелых металлов удерживает почва и тем мень-

ше тяжелых металлов поступает в растения и живые организмы. Избыток влаги в почве способствует переходу тяжелых металлов в низшие степени окисления и в более растворимые формы. Анаэробные условия повышают доступность тяжелых металлов растениям. Поэтому дренажные системы, регулирующие водный режим, способствуют преобладанию окисленных форм тяжелых металлов и тем самым снижению их миграционной способности (Орлов Д.С., 1985).

К числу важнейших компонентов почв, связывающих тяжелые металлы, относятся силикаты и алюмосиликаты, оксиды, гидроксиды и минералы – соли.

Так называемые первичные почвенные минералы представлены зернами относительно крупного размера. Многие из них являются источником ряда микроэлементов. Наиболее распространенный минерал в почвах – кварц: иногда до 50–90 % твердых фаз почвы. Полевые шпаты больше подвержены выветриванию, чем кварц. Карбонаты (кальцит, доломит) и минералы средне- и легкорастворимых солей являются главными компонентами почв в аридной зоне и акцессорными в гумидной. Оксиды и гидроксиды металлов, часто в неокристаллизованной форме, характерны для гумидных регионов.

Сорбционные свойства минеральной части почв обусловлены глинистой фракцией, представленной смесью различных глинистых минералов: слоистые алюмосиликаты, оксиды и гидроксиды различных элементов. К глинистым минералам относят каолиниты, смектиты, хлориты, вермикулиты. Способность глинистых минералов стехиометрически связывать катионы металлов, обменивая их на другие катионы, называют емкостью катионного обмена. Кроме того, поглощение катионов тяжелых металлов происходит путем изоморфных замещений и закрепления в решетке. Так, Al решетки монтмориллонита может замещаться на  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , в вермикулите – на  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . Глини-

стые минералы способны поглощать и анионы (молибдат-ион, например), преимущественно благодаря присутствию свободных положительных зарядов в ионогенном слое кристаллической решетки. Оксиды железа обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к молибдатам и селенатам, которая существенно зависит от pH и понижается с увеличением щелочности. Максимум адсорбции на оксидах Fe для различных ионов находится в пределах значения pH от 4 до 5. Различные исследователи приводят неодинаковые ряды предпочтительной сорбции металлов на оксиде железа (гетите), например  $Cu > Pb > Zn > Co > Cd$  или  $Pb > Zn > Cd > Ti$  (Добровольский Г.В., 1997).

Многие элементы могут соосаждаться с карбонатами или сорбироваться преимущественно на оксидах железа и марганца, которые оседают на поверхности карбонатных частиц. Наибольшее сродство к карбонатам наблюдается у Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U и Zn. В почвах карбонаты могут стать основными поглотителями микроэлементов. В некоторых фосфорсодержащих породах обнаруживается довольно большое содержание элементов-поллютантов; наибольшее накопление отмечено для Cd и F (Добровольский В.В., 1998; Ковальский В.В., 1992).

В аридных климатических зонах на миграцию и аккумуляцию химических элементов существенно влияют сульфиды, сульфаты и хлориды. Ионы металлов ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) образуют сульфиды, относительно устойчивые в кислых или нейтральных условиях при восстановительной среде. При этом другие тяжелые металлы (Cd, Co, Ni, Sn, Ti, Zn) способны легко соосаждаться с сульфидами железа. Сульфиды тяжелых металлов могут окисляться в более мобильные сульфаты при улучшении условий аэрации почв (Варшал Г. М. 1985).

Сульфиды тяжелых металлов довольно редки в почвах. Напротив, сульфаты часто присутствуют в почвах в окисли-



тельных условиях. Некоторые из них хорошо растворимы (например,  $\text{CuSO}_4$ ) и активно участвуют в почвенных процессах. Хлориды металлов, как наиболее растворимые соли, обнаруживаются в почвах аридных и семиаридных климатических зон.

Процессы поступления и трансформации тяжелых металлов в почве представлены на рисунке 16.

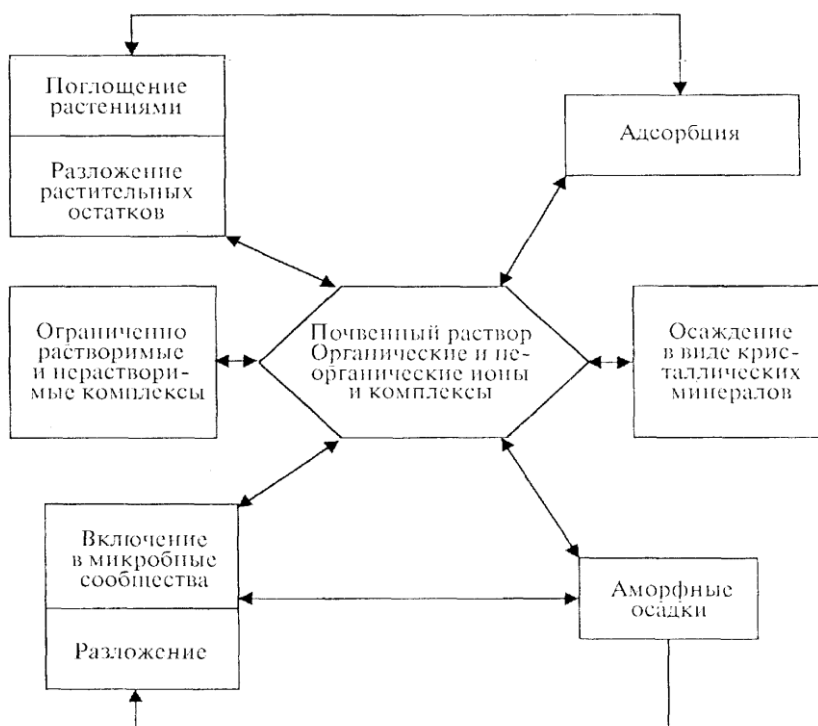


Рисунок 16—Трансформация тяжелых металлов в почве (Садовникова Л.К., Орлов Д.С., 2006).

Накоплению тяжелых металлов в почве способствует также органическое вещество — гумус. Такие компоненты гумусовых веществ, как фульвокислоты, образуют комплексы

ные соединения с металлами — фульваты тяжелых металлов. Гуминовые кислоты также способны образовывать гуматы, например меди, железа, никеля и других элементов.

Необходимо помнить, что почву, в отличие от других компонентов биосферы (воздух, вода), невозможно полностью очистить от ТМ, даже самыми современными методами. Тем не менее, с помощью агротехнических приемов можно способствовать их переходу из одной формы в другую, например из почвенного раствора в почвенно-поглощающий комплекс или в необменное состояния, как происходит при известковании.

В почве тяжёлые металлы находятся в разных формах и в зависимости от типа почвы и конкретной почвенно-экологической обстановки соотношение их форм различно. Большая часть ТМ сосредоточена в твёрдой фазе почвы, а меньшая в водорастворимой (подвижной) фракции, которая является доступной растениям. Существуют также обменные формы – находящиеся в почвенно-поглощающем комплексе, обуславливающие физико-химический тип обмена, а также формы, сосредоточенные в составе солей и обуславливающий химический тип обмена. Сумма всех этих форм составляет валовое содержание ТМ в почве. Групповой состав тяжёлых металлов в почве определяется действием различных химических экстрагентов (Гайдукова Н.Г., Лебедевский И.А., 2007).

**Оценка загрязнения почв.** Степеньзагрязнения почв можно оценивать наоснове учета экологических нормативов химических веществ. подвижные формы меди, никеля, цинка извлекают из почвы аммонийно-ацетатным буфером с рН 4,8 (медь, цинк), рН 4,6 (никель), подвижную форму кобальта – ацетатно-натриевым буферным раствором с рН 3,5 и рН 4,7 для сероземов и ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8 для почв остальных типов. Подвижную форму фтора извлекают из почвы с рН < 6,5–0,006 М соляной кислотой, с рН > 6,5–0,03 М сульфатом калия. Подвижную форму хрома

извлекают из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8.

Фоновое содержание химического вещества в почве — содержание, соответствующее ее природному химическому составу.

Транслокация загрязняющего почву химического вещества – переход вещества из почвы в растения.

При валовом содержании загрязняющих веществ в почве, превышающем его ПДК, определяют подвижную форму этого загрязняющего вещества.

При определении загрязнения почвы металлами, для которых отсутствует ПДК, сравнивают уровни загрязнения с фоновым уровнем (таблица 31). Учитывается также группировка по валовому содержанию химических элементов (таблица 32).

В основу нормирования техногенных веществ в почве должен быть положен критерий, который гласит, что не всякое поступление химических веществ в почву рассматривается как загрязнение, опасное для здоровья человека (Шеуджен А.Х., Лебедовский И.А., 2006).

В почве допускается такое количество химических веществ, при котором прямой контакт с ней кожи человека или поступление в организм по цепочке почва–растение–человек; почва–растение–животное–человек и др. гарантирует отсутствие отрицательного воздействия на здоровье, не нарушая процессы самоочищения почвы и не влияя на санитарные условия жизни.

В среднем на территории Российской Федерации около 12% отобранных проб не соответствуют гигиеническим нормативам: из них 2% – по содержанию пестицидов; 15% – по содержанию тяжёлых металлов (ТМ); 18% - по микробиологическим показателям.

Согласно ГОСТ 17.4.1.02, химические вещества по опасности подразделяют на III класса:

1 класс – высокоопасные вещества (мышьяк, ртуть, кадмий, селен, свинец, цинк, фтор, бензо(а)пирен);

2 класс – умеренно опасные вещества (бор, кобальт, никель, молибден, медь, сурьма, хром);

3 класс – малоопасные вещества (барий, вольфрам, ванадий, марганец, стронций, ацетофенон)

Таблица 31 – Фоновое содержание элементов в почве (Черников В.А., 2000)

Основной тип почвы	Регион	Cd	Co	Mn	Cu	Mo	Ni	Sn	Pb	Cr	Zn
Перегнойно-карбонатные	Грузия	—	—	440	22	—	31	2,5	—	53	—
Дерново-подзолистые	Восточная Сибирь (г. Иркутск)	—	—	650	23	1,5	51	—	19	140	49
Каштановые	Казахстан		25	800	28	1,7	58	6	30	120	70
Черноземы	Красноярский край	—	—	—	—	—	12	—	25	—	—
	Южный Урал (г. Магнитогорск)	0,3	-	-	18	-	54	-	18	-	37
	Кемеровская область (г.Новокузнецк)	0,6	—	-	14	-	37	-	17	-	45
Бурые	Приморский край	0,25	12	860	13	2	14	13	23	54	52
Сероземы	Средняя Азия	—	—	300	19	2	16	14	20	31	69
Черноземы	Украина						37		30		50
Почвы мира в среднем				850	20	2	40	10	10	200	80

Таблица 4 – Группировка почв по валовому содержанию химических элементов, являющимися загрязнителями, мг/кг (Черников В.А., 2000)

Элемент	Фон (кларк)	Группы почв и градация уровней загрязненности												
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
Mn	800	1600	2400	3200	4000	4800	5600	6400	7200	8000	8800	9600	10400	11200
Cr	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400	2600	2800
F	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400	2600	2800
V	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
Li	50	160	240	320	400	480	560	640	720	800	880	960	1040	1120
Zn	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700
Ni	40	80	120	160	200	240	280	320	360	400	440	480	520	560
Cu	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280
Pb	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
B	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
Co	8	16	24	32	40	48	56	64	72	80	88	96	104	112
As	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
Mo	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28
Cd	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
Se	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4
Hg	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14

В настоящее время, для изучаемых нами тяжелых металлов разработан ряд агроэкологических нормативов ОДК и ПДК (таблица 33 и 34), служащих для нормирования содержания ТМ в почве. ОДК разработано с учётом поглотительной способности почвы по отношению к тяжёлым металлам.

Таблица 33- Основные экологические нормативы содержания тяжёлых металлов в чернозёме выщелоченном, мг/кг.

Металлы	ПДК		ОДК
	Подвижные формы	Валовое содержание	
Марганец	140	1000	Не разработано
Медь	3,0	50	132
Цинк	23	50	220
Свинец	6,0	20	130
Кобальт	5,0	50	Не разработано
Кадмий	0,2	3,0	2,0

Таблица 34 - Содержание тяжелых металлов в почве по нормативам, разработанным в Нидерландах

Металлы	Степень загрязнения почвы ТМ, мг/кг		
	А	В	С
Медь	36	100	500
Цинк	140	500	3000
Свинец	85	150	600
Кобальт	20	50	300
Кадмий	0,8	5,0	20

*Примечание к таблице 34:*

1. А – норматив, соответствующий естественному фону.
2. В – норматив, превышение которого не рекомендуется.
3. С – норматив, за превышение которого следует штраф, обычно разоряющий фирму.

Исходя из средних фактических уровней загрязненности почв тяжелыми металлами в окрестностях промышленных предприятий (металлургических, химических и др.), диаметр зоны активного загрязнения которых составляет 5–12 км, Почвенный институт им. В. В. Докучаева предложил группировку почв по валовому содержанию тяжелых элементов (по мере нарастания степени загрязнения), которая представлена выше в таблице 4. Почвы, относящиеся к VI группе (и последующим), характеризуются как очень сильно загрязненные. В случае 10-кратного превышения содержания некоторых элементов (Си, Zn, Pb, Ni), что, например, имеет место в зоне загрязнений предприятий цветной металлургии, рекомендуется группировать загрязняющие элементы на основе геометрической прогрессии. В качестве знаменателя прогрессии принимают 2 для элементов с кларком более 100 мг/кг (Mn, Cr, F), 3 – для элементов с кларком 10–100 мг/кг (V, Li, Zn, Ni, Cu, Pb) и даже 4 – для элементов с кларком >1 (Cd, Se, Hg).

Данная группировка не преследует целей характеристики почв по уровню токсичного действия на почвенную биоту, состав и свойства почвы. Тем не менее отмечено неблагоприятное воздействие таких элементов, как Zn, Cu, Ni, на почвенную биоту и некоторые биохимические процессы (ферментативная активность, дыхание, нитрификационная и аммонифицирующая способность) уже при уровне загрязненности, приходящемся на II–III группы.

После определения уровня загрязнения тяжелыми металлами (валовые концентрации) целесообразно оценить содержание

подвижных форм, так как именно подвижные формы представляют реальную опасность для экосистем. Если содержание тяжелых металлов на изучаемой территории превышает ПДК, то определение подвижных форм обязательно.

Следует помнить, что растворимость соединений техногенных элементов (в составе выбросов) в 1,5–2 раза выше по сравнению с соединениями самой почвы, где они преимущественно находятся в составе силикатов. Причем растворимость Ni–Mn–Zn-содержащих соединений в составе выбросов выше, чем Cr–Pb–Cu-содержащих.

При загрязнении почвы несколькими химическими элементами (веществами) опасность загрязнения оценивают, рассчитывая суммарный показатель  $Z_c$  (Поляков М.И., 1997)

$$Z_c = \sum_i^n K_c - (n - 1),$$

где:

$Z_c$ – число определяемых ингредиентов;

$K_c$ –коэффициент концентрации элемента (вещества), определяемый отношением его содержания в загрязненной почве к фоновому.

Если  $Z_c < 16$ , почва относится к I категории загрязнения;  $Z_c = 16–32$  – ко II категории;  $Z_c = 33–128$  – к III категории;  $Z_c > 128$  – к IV категории.

Цинк, медь и марганец по общепринятой классификации относятся к микроэлементам, которыми называют химические элементы, необходимые для нормальной жизнедеятельности растений и животных, и используемые растениями и животными в микро количествах по сравнению с основными компонентами питания. Однако биологическая роль микроэлементов велика. Всем без исключения растениям для построения ферментных систем – биокатализаторов – необходимы микроэле-



менты, среди которых наибольшее значение имеют железо, марганец, цинк, бор, молибден, кобальт и др. Ряд ученых называют их «элементами жизни», как бы подчеркивая, что при отсутствии указанных элементов жизнь растений и животных становится невозможной. Недостаток микроэлементов в почве не приводит к гибели растений, но является причиной снижения скорости и согласованности протекания процессов, ответственных за развитие организма. В конечном итоге растения не реализуют своих возможностей и дают низкий и не всегда качественный урожай. Микроэлементы не могут быть заменены другими веществами и их недостаток обязательно должен быть восполнен с учетом формы, в которой они будут находиться в почве. Растения могут использовать микроэлементы только в водорастворимой форме (подвижной форме микроэлемента), а неподвижная форма может быть использована растением после протекания сложных биохимических процессов с участием гуминовых кислот почвы. В большинстве случаев эти процессы протекают очень медленно и при обильном поливе грунта значительная часть образующихся подвижных форм микроэлементов вымывается. Все микроэлементы жизни, кроме бора, входят в состав тех или иных ферментов.

Главная роль микроэлементов в повышении качества и количества урожая заключается в следующем:

1. При наличии необходимого количества микроэлементов растения имеют возможность синтезировать полный спектр ферментов, которые позволяют более интенсивно использовать энергию, воду и питание (N, P, K), а соответственно получить более высокий урожай.

2. Микроэлементы и ферменты на их основе усиливают восстановительную активность тканей и препятствуют заболеванию растений.

3. Микроэлементы являются одними из тех немногих веществ, которые повышают иммунитет растений. При их недостатке создается состояние физиологической депрессии и общей восприимчивости растений к паразитным болезням.

Большинство микроэлементов являются активными катализаторами, ускоряющими целый ряд биохимических реакций. Микроэлементы своими замечательными свойствами в ничтожных количествах способны оказывать сильнейшее действие на ход жизненных процессов и очень напоминают ферменты. Совместное влияние микроэлементов значительно усиливает их каталитические свойства. В ряде случаев только композиции микроэлементов могут восстановить нормальное развитие растений или регенерировать гемоглобин при анемиях. Однако сведение роли микроэлементов только к их каталитическому действию неверно. Микроэлементы оказывают большое влияние на биокolloиды и влияют на направленность биохимических процессов. Так марганец регулирует соотношение двух- и трехвалентного железа в клетке. Соотношение железо-марганец должно быть больше двух. Медь защищает от разрушения хлорофилл и способствует увеличению дозы азота и фосфора примерно в два раза.

В таблице 35 представлено содержание цинка, меди и марганца в нашем опыте.

Из полученных данных можно заключить, что содержание подвижных форм цинка в пахотном слое является средним и согласно принятой градации обеспеченности находится в пределах 2,0–5,0 мг/кг при экстракции этой форму ацетатно-аммонийным буферным раствором, а в подпахотном слое – низким так как его содержание составляет менее 2 мг/кг за исключением вариантов  $N_{10}P_{10}K_{10}$  и  $N_0P_{20}K_0$  где количество подвижных форм цинка составляет 2,15 мг/кг.

Следует также подчеркнуть, что обеспеченность растений люцерны медью крайне низкая в пахотном (0–20 см) и подпахотном (20–40 см) слоях почвы, а марганца наоборот – высокая в обоих изучаемых нами почвенных слоях. Это диктует в будущем необходимость внесения цинково-медных удобрений.

Таблица 35 – Содержание подвижных форм микроэлементов в черноземе выщелоченном учхоза «Кубань» при выращивании люцерны 2 г. жизни

Вариант опыта	Цинк		Медь		Марганец	
	0–20 см	20–40 см	0–20 см	20–40 см	0–20 см	20–40 см
$N_0P_0K_0$	2,31	2,08	0,90	1,80	69,8	58,6
$N_{10}P_{10}K_{10}$	2,48	2,15	0,90	1,90	68,2	60,1
$N_{20}P_{20}K_{20}$	2,25	1,84	1,10	2,00	66,4	56,0
$N_{30}P_{30}K_{30}$	1,96	1,78	1,00	1,90	63,8	48,5
$N_{20}P_0K_0$	2,17	1,99	1,30	2,10	66,5	55,3
$N_0P_{20}K_0$	2,20	2,15	1,50	2,30	64,0	51,7
$N_0P_0K_{20}$	2,34	2,00	1,60	2,00	71,4	63,8
в среднем по вариантам опыта	2,24	1,99	1,18	2,00	67,15	56,28
Градации содержания микроэлементов (вытяжка ААБ, рН 4,8)						
низкая	<2,0		<2,0		<10	
средняя	2,0–5,0		0,2–0,5		10–20	
высокая	>5,0		>5		>20	
обеспеченность люцерны микроэлементами	средняя	низкая	низкая	низкая	высокая	высокая

С ростом урожая возрастает потребление питательных веществ растениями, поэтому, чем выше планируемую урожайность любой культуры, тем больше требуется удобрений. Необ-

ходимо учитывать, что урожай возрастает в прямой зависимости от увеличения доз удобрений лишь до определенного уровня.

В результате непрерывных биологических, физических, химических и физико-химических процессов в почве сложные минеральные или органические вещества распадаются на простые. Образующиеся продукты распада постоянно используются для питания растений, хотя некоторая часть их может теряться в газообразной форме или вымываться в расположенные ниже горизонты или близлежащие водоемы, а также необменно закрепляться почвой.

Роль микроэлементов в растениях в основном заключается в том, что они входят в состав многих ферментов, играющих роль катализаторов биохимических процессов и повышают их активность. Микроэлементы стимулируют рост растений и ускоряют их развитие; оказывают положительное действие на устойчивость растений против неблагоприятных условий среды; играют важную роль в борьбе с некоторыми заболеваниями растений. В первую очередь растениям необходимы такие микроэлементы, как медь, марганец, цинк, кобальт. По содержанию в растениях микроэлементы можно расположить в следующем убывающем ряду: марганец>цинк>медь.

Таким образом, чернозем выщелоченный испытывает дефицит подвижных форм меди и цинка, поэтому необходимо рекомендовать внесение соответствующих микроудобрений.

При оценке почв с учетом степени экологического неблагополучия учитывают физическую деградацию, химическое и биологическое загрязнения. При этом состояние территории оценивают согласно классификации степени экологического неблагополучия: относительно удовлетворительное, напряженное, критическое, кризисное (зона чрезвычайной экологиче-

ской ситуации), катастрофическое (зона экологического бедствия).

Оценку почв можно проводить также с учетом интенсивности и характера загрязнений. В этом случае загрязнение почвы может иметь четыре уровня (категории): допустимое, умеренно опасное, высоко опасное, чрезвычайно опасное (Черников В.А., 2000).

В зависимости от категории почв по степени загрязнения предъявляют иск предприятиям, учреждениям, организациям. Размеры ущерба предлагают определять путем использования утвержденных соответствующими постановлениями нормативов стоимости освоения новых земель взамен изымаемых для несельскохозяйственных нужд.

Указанные нормативы стоимости рекомендуют применять в объеме 100% для IV категории загрязнения почв (чрезвычайно опасное загрязнение, при котором исключается возможность использования почв в сельскохозяйственном производстве). Для III категории загрязнения почв (высоко опасное загрязнение) размеры ущерба рекомендуется определять в объеме около 50 % нормативов стоимости, поскольку содержание токсичных веществ в почвах по большинству показателей превышает ПДК, а следовательно, использование таких почв ограничено (только под технические культуры без получения на них продуктов питания и кормов для животноводства); кроме того, требуется выполнение некоторых других мероприятий, что связано с затратами. Для II категории загрязнения почв (умеренно опасное) размеры ущерба составляют 25 % нормативов стоимости с учетом высокого содержания токсичных веществ в почвах и существующей опасности получения «экологически грязных» продуктов питания и кормов для животноводства, а также необходимости затрат на постоянный аналитический контроль за их качеством и содержанием

опасных веществ в зоне пребывания рабочих, почвах и подземных водах, затрат на выполнение работ по ограничению поступления токсикантов из почв в растения.

При оценке загрязнения почвы тяжелыми металлами пользоваться агроэкологическими нормативами, включающими различные показатели вредности: ПДК с учетом фона, транслокационный, миграционный и общесанитарный (таблица 36) («Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами». – М., 1987)

Таблица 36 –Предельно-допустимые концентрации химических веществ в почвах и допустимые уровни их содержания по показателям вредности.

Вещество	ПДК, мг/кг почвы с учетом фона	Показатели вредности			Общесанитарный
		транслокационный - (накопление в растениях)	миграционный		
			водный	воздушный	
1	2	3	4	5	6
Подвижные формы					
Медь	3,0	3,5	72,0	—	3,0
Никель	4,0	6,7	14,0	—	4,0
Цинк	23,0	23,0	200,0	—	37,0
Кобальт	5,0	25,0	Более 1000	—	5,0
Фтор	2,8	2,8	—	—	—
Хром	6,0	—	—	—	6,0
Водорастворимые формы					
Фтор	10,0	10,0	10,0	—	25,0
Валовое содержание					
Сурьма	4,5	4,5	4,5	—	50,0
Марганец	1500,0	3500,0	1500,0	—	50,0

1	2	3	4	5	6
Ванадий	150,0	170,0	350,0	—	150,0
Марганец+ ванадий	1000,0+ 100,0	1500,0+150 ,0	2000,0 +200,0	—	1000,0+ 100,0
Свинец	30,0	35,0	260,0	—	30,0
Мышьяк	2,0	20,0	15,0	—	10,0
Ртуть	2,1	2,1	33,3	2,5	5,0
Свинец + ртуть	20,0+ 1,0	20,0+ 1,0	30,0 + 2,0	—	30,0 + 2,0
Медь	55*	—	—	—	—
Никель	85*	—	—	—	—
Цинк	100*	—	—	—	—
Хлорид калия	560,0	100,0	560,0	1000,0	5000,0
Нитраты	130,0	180,0	130,0	—	225,0
Бенз(а)пирен	0,02	0,2	0,5	—	0,02
Бензол	0,3	3,0	10,0	0,3	50,0
Толуол	0,3	0,3	100,0	0,3	50,0
Изопропилбензол	0,5	3,0	100,0	0,5	50,0

\* Ориентировочные ПДК (ОДК)

В заключении необходимо отметить, что объективная почвенно-агроэкологическая оценка загрязнения тяжелыми металлами с учетом их подвижности позволит правильно оценить их роль в агроценозе и разработать мероприятия по получению экологически безопасной продукции растениеводства, охрану окружающей среды и получение высоких урожаев.

## Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте роль макроэлементов в жизнедеятельности растений.
2. Перечислите мезоэлементы, входящие в состав растений, и их роль в жизнедеятельности растений.
3. Назовите необходимые растениям микроэлементы и их физиологические функции.
4. Какие макро-, мезо- и микроэлементы способны к реутилизации?
5. От чего зависит стимулирующий или ингибирующий эффект от ультрамикроэлементов?
6. Что означает физиологическая равнозначность всех элементов питания растений?
7. Назовите основные органические соединения, в состав которых входит азот, и охарактеризуйте симптомы его недостатка у растений.
8. Опишите признаки фосфорного и калийного голодания у растений.
9. Как визуально диагностируется недостаток серы в питании растений?
10. В каких процессах участвуют кальций и магний в растениях, и к чему приводит их недостаток?
11. Перечислите основные физиологические функции микроэлементов в растениях. Назовите недостаток, оптимум и избыток их содержания в питательной среде.
12. Назовите симптомы дефицита микроэлементов для отдельных сельскохозяйственных культур.
13. На листьях какого яруса, в первую очередь, обнаруживаются симптомы недостатка азота, фосфора и калия?
14. Какие функциональные нарушения наблюдаются при избыточном и несбалансированном питании растений?
15. Какие приемы используют для повышения накопления в зерне запасных белков и улучшения их состава?
16. Как влияют различные виды удобрений на накопление и качественный состав жира?
17. Как изменяется питательная ценность зеленой массы трав в зависимости от особенностей питания растений?
18. Укажите физиологические функции необходимых элементов.
19. Перечислите наиболее дефицитные макро- и микроэлементы.
20. Кем и когда предложена агробиохимическая классификация химических элементов?
21. Какой принцип положен в основу агробиохимической классификации химических элементов?



## Список литературы

1. Агрохимия / Под ред. В.Г. Минеева. – М.: «Агрохимэкоосодружество», 2017. – 854 с.
2. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А.П. Виноградов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 238 с.
3. Шеуджен А.Х. Биогеохимия / А.Х. Шеуджен. – Майкоп: ГУРИПП «Адыгея», 2003. – 1028 с.
4. Шеуджен А.Х. Агрохимия / А.Х. Шеуджен, В.Т. Куркаев, Н.С. Котляров. – Майкоп: Изд-во «Афиша», 2006. – 1075 с.
5. Шеуджен А.Х. Агробиогеохимия / А.Х. Шеуджен. – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 877 с.
6. Шеуджен А.Х. Агрохимия. Часть 4. Фундаментальная агрохимия / А.Х. Шеуджен. – Краснодар: КубГАУ, 2016. – 529 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	2
1 АГРОБИОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ .....	6
2 БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ .....	10
2.1 Органогенные макроэлементы.....	10
2.2 Зольные макроэлементы.....	27
2.3 Мезоэлементы.....	39
2.4 Микроэлементы.....	56
2.5 Эссенциальные ультрамикроэлементы .....	76
2.6 Неэссенциальные ультрамикроэлементы .....	82
3 АГРОБИОХИМИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НА КУБАНИ .	89
3.1 Агробиохимические аспекты содержания микроэлементов в почвах Краснодарского края .....	89
3.2 ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РИСОВЫХ ПОЧВАХ КУБАНИ.....	168
3.3 СОДЕРЖАНИЕ И ПОДВИЖНОСТЬ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ ЧЕРНОЗЕМНОГО ТИПА НА ПРИМЕРЕ ЧЕРНОЗЕМА ВЫЩЕЛОЧЕННОГО.....	183
3.4 НОРМИРОВАНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕ .....	187
Вопросы для самоконтроля.....	216
Список литературы .....	217

Учебное издание

**Асхад** Хазретович Шеуджен,  
**Иван** Анатольевич Лебедевский,  
**Татьяна** Николаевна Бондарева  
**Осипов** Михаил Алексеевич

# АГРОХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Учебное пособие*

В авторской редакции

Подписано в печать 11.11.2020. Формат 60 x 84 1/16.

Усл. печ. л. – 10,2. Уч.-изд. л. – 8,0.

Тираж 50 экз. Заказ №

Типография Кубанского государственного аграрного университета.  
350044, г. Краснодар, ул. Калинина, 13