

УДК 631.445.4:631.41 (470.32)

СОДЕРЖАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА И ФЕРМЕНТАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ ЧЕРНОЗЕМОВ ОБЫКНОВЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА

© Т.А. Девятова, Ю.С. Горбунова

Ключевые слова: чернозем обыкновенный; ферментативная активность почв (ФАП); каталаза; инвертаза; уреазы; фосфатаза; тяжелые металлы (ТМ); обменный цинк.
Изучены особенности внутрипрофильного распределения обменного цинка, а также активность каталазы, инвертазы, уреазы, фосфатазы в черноземах обыкновенных, расположенных вблизи Павловского гранитного карьера. Изменение ферментативной активности почв определяется характером распределения гумуса, соединений азота и тяжелых металлов.

Почвы являются основным компонентом биосферы, и от их состояния зависит структурная целостность и биопродуктивность ландшафтов. Под влиянием техногенеза почва теряет свое плодородие и деградирует [1]. Горнопромышленный тип техногенеза характеризуется значительными масштабами и длительностью, а также большим набором литофильных элементов (в т. ч. тяжелых металлов), вовлекаемых в гипергенную миграцию, поэтому для долгосрочного прогнозирования и оценки экологического состояния почвенного покрова необходима система локального экологического мониторинга.

Известны различные биологические методы индикации загрязнения почв и диагностики происходящих в них при этом изменений, среди которых метод, основанный на определении ФАП, считается наиболее перспективным. Активность ферментов является сравнительно более чувствительным показателем биогенности почв, чем, например, интенсивность микробиологических процессов, продуцирование CO_2 из почвы (ее дыхания), количество и состав микрофлоры и зоофауны [2].

Известно, что некоторые ТМ, в т. ч. и Zn, способны выступать в качестве активаторов или ингибиторов ферментов и являются активными регуляторами биокаталитических процессов в почве.

Цель: выявление влияния предприятия горной промышленности на содержание соединений Zn и ФАП.

Задачи:

– определить содержание валовых и обменных соединений Zn при влиянии Павловского гранитного карьера и на фоновом участке, не испытывающем его воздействия;

– определить ФАП (каталазную, инвертазную, уреазную и фосфатазную активности), которые являются индикаторами техногенного загрязнения, в т. ч. и загрязнения почв ТМ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования являются черноземы обыкновенные малогумусные среднеспособные среднесуглинистые на карбонатных лессовидных суглинках. В

качестве фонового участка изучались идентичные черноземы обыкновенные залежи, расположенные на удалении 4 км от источника техногенного загрязнения. Отбор почвенных образцов проводился послойно, каждые 10 см. В почвенных образцах определялись основные химические и физико-химические свойства по общепринятым методикам [3]. Валовое содержание Zn определяли сухим озолением почв, дальнейшей обработкой азотной кислотой (1:1) + H_2O_2 (конц.) с конечным определением на вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 [4]. Обменный Zn определяли в вытяжке ацетатно-аммонийного буфера (рН 4,8) в соотношении почва-раствор 1:10 инструментальным методом на вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 [4]. Чувствительность определения – 0,01 мкг/л, точность – 10 % [5]. Активность сахаразы определялась методом А.Ш. Галстяна, активность каталазы определялась газометрическим методом А.Ш. Галстяна, активность уреазы определялась колориметрическим методом А.Ш. Галстяна в модификации Ф.Х. Хазиева, активность фосфатазы определялась колориметрическим методом А.Ш. Галстяна и Э.А. Арутюнян [6–7]. Вариационно-статистическая обработка полученных данных проводилась с использованием программ Stadia и Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые почвы характеризуются невысоким содержанием гумуса – 4,57 %, что значительно ниже, чем в черноземе обыкновенном фонового участка – 6,91 %. Малая гумусность связана с процессами его разрушения вследствие сельскохозяйственного использования почв и продолжительного техногенного воздействия. Вниз по профилю изучаемых почв происходит постепенное уменьшение содержания гумуса до 0,11 % на глубине 110–120 см. Черноземы обыкновенные имеют низкую обеспеченность подвижными формами N, P и K. Черноземы обыкновенные отличаются близкой к нейтральной реакцией почвенного раствора, рН водной вытяжки колеблется от 6,52 до 6,95 в верхнем слое, вниз по профилю происходит подщелачивание почвенного раствора и увеличение рН до 8,33. Гид-

ролитическая кислотность в верхних горизонтах исследуемых черноземах незначительная и не превышает 1,01 ммоль(+)/100 г почвы, с глубиной она исчезает. Сумма обменных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в слое 0–10 см изменяется от 31,0 до 36,9 ммоль(+)/100 г почвы, что значительно ниже, чем в черноземе обыкновенном фонового участка 40,9 ммоль(+)/100 г почвы. Содержание Ca^{2+} в слое 0–10 см изменяется от 26,9 до 32,6 ммоль(+)/100 г почвы, Mg^{2+} – от 4,11 до 4,70 ммоль(+)/100 г.

Инвертаза (сахараза, β -фруктофуранозидаза, β -фруктофуранозид-фруктогидролаза. КФ 3.2.1.26). Инвертаза гидролизует сахарозу на глюкозу и фруктозу, разрывая связь, находящуюся у β -глюкозидного углеродного атома остатка фруктозы в молекуле сахарозы [6].

В черноземах обыкновенных максимальная активность инвертазы наблюдается в верхнем слое и составляет 22,4 мг глюкозы на 1 г почвы за 24 ч, при колебании – от 22,2 до 23,0 мг глюкозы на 1 г почвы за 24 ч (табл. 1). Это связано с тем, что инвертаза всегда присутствует в почве как промежуточный продукт разложения органических веществ, поступающих в почву.

Вниз по профилю активность инвертазы уменьшается в среднем до 10,4 мг глюкозы на 1 г почвы за 24 ч, при колебании – от 10,1 до 11,3 мг глюкозы на 1 г почвы за 24 ч (табл. 1). Высокая положительная корреляционная связь отмечается между активностью инвертазы и содержанием гумуса ($r = 0,97$), содержанием валовых соединений Zn ($r = 0,85$) и содержанием его обменных соединений ($r = 0,99$). Высокая отрицательная корреляционная связь отмечается между активностью инвертазы и pH ($r = -0,91$). Характер распределения инвертазы по профилю – постепенное уменьшение его содержания с глубиной вследствие тесной связи с содержанием гумуса (рис. 1).

Каталаза ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}_2$ -оксидоредуктаза. КФ 1.11.1.6). Каталаза катализирует реакцию разложения перекиси водорода на воду и молекулярный кислород. Является двухкомпонентным ферментом, состоящим из белка и соединенной с ним активной группы, которая представляет собой гем. Гем – это атом железа, соединенный с порфириновым кольцом [6].

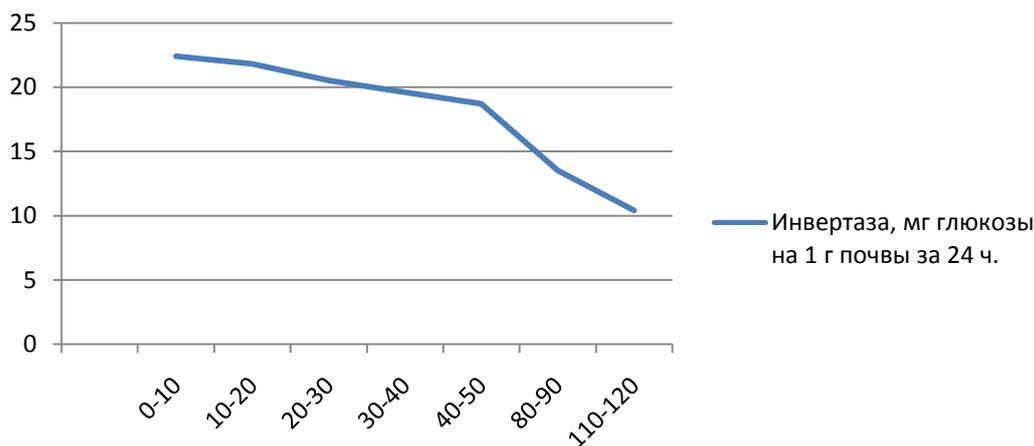


Рис. 1. Распределение активности инвертазы в черноземе обыкновенном (x – глубина, см; y – мг глюкозы на 1 г почвы за 24 ч)

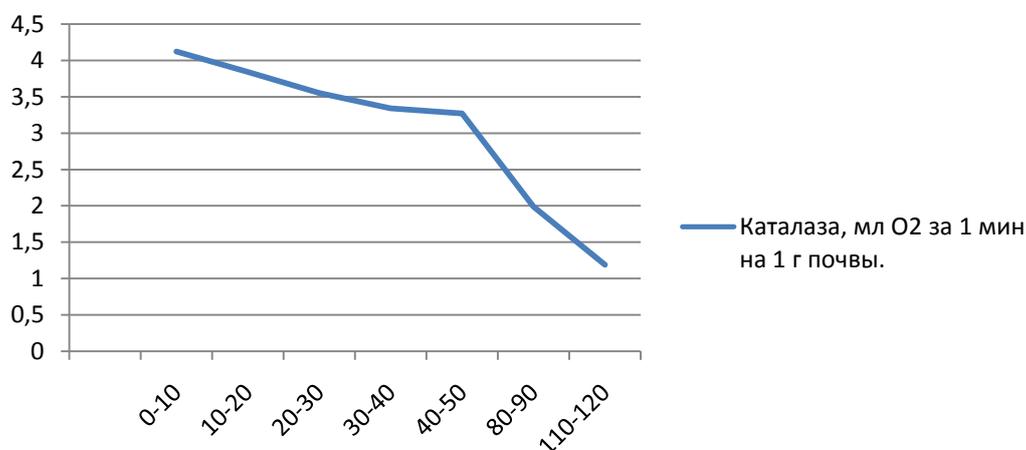


Рис. 2. Распределение активности каталазы в черноземе обыкновенном (x – глубина, см; y – мл O_2 за 1 мин на 1 г почвы)

Активность каталазы в верхнем слое изучаемых черноземов обыкновенных составляет 4,06 мл O_2 за 1 мин. на 1 г почвы, при колебании – от 4,02 до 4,10 мл O_2 за 1 мин. на 1 г почвы (табл. 1). Как и другие ферменты, каталаза накапливается преимущественно в верхних горизонтах за счет наличия корневой системы, и как следствие – обилия микроорганизмов. С глубиной активность каталазы сокращается до 1,15 мл O_2 за 1 мин. на 1 г почвы, при колебании – от 1,12 до 1,18 мл O_2 за 1 мин. на 1 г почвы (табл. 1). Высокая положительная корреляционная связь отмечается между активностью каталазы и содержанием гумуса ($r = 0,97$), и содержанием валовых форм Zn ($r = 0,83$), и содержанием обменных соединений Zn ($r = 0,98$). Высокая отрицательная корреляционная связь отмечается между активностью каталазы и pH ($r = -0,90$). Характер распределения каталазы по профилю – постепенное уменьшение его содержания с глубиной вследствие тесной связи с жизнедеятельностью микроорганизмов (рис. 2).

Фосфатаза (фосфогидролазы моноэфиров ортофосфорной кислоты. КФ 3.1.3.1-2). Фосфатазы гидролизуют моноэфиры фосфорной кислоты (глицерофосфаты, сахарофосфаты и др.) [6].

Наибольшая активность фосфатазы наблюдается в верхнем слое чернозема обыкновенного и составляет в среднем 0,18 мг фенолфталеина на 1 г почвы, при колебании – от 0,17 до 0,20 мг фенолфталеина на 1 г почвы (табл. 1). Как и другие ферменты, фосфатаза накапливается преимущественно в верхних горизонтах за счет активности биохимических процессов мобилизации органического фосфора почвы. Вниз по профилю активность фосфатазы уменьшается до 0,11 мг фенолфталеина на 1 г почвы, при колебании – от 0,10 до 0,12 мг фенолфталеина на 1 г почвы (табл. 1). Высокая положительная корреляционная связь отмечается между активностью фосфатазы и содержанием гумуса ($r = 0,99$), и содержанием валовых форм Zn ($r = 0,91$), и содержанием обменных соединений Zn ($r = 0,98$). Высокая отрицательная корреляционная связь отмечается

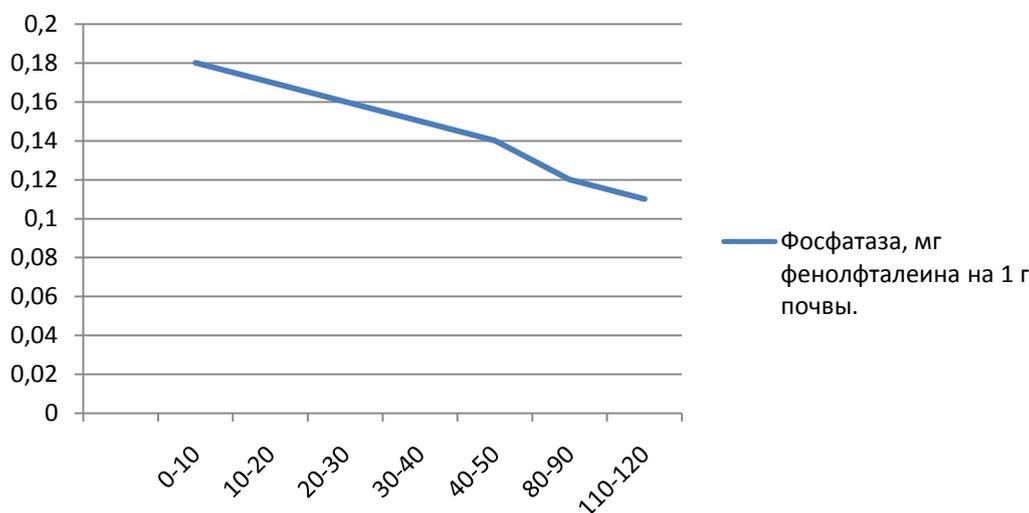


Рис. 3. Распределение активности фосфатазы в черноземе обыкновенном (x – глубина, см; y – мг фенолфталеина на 1 г почвы)

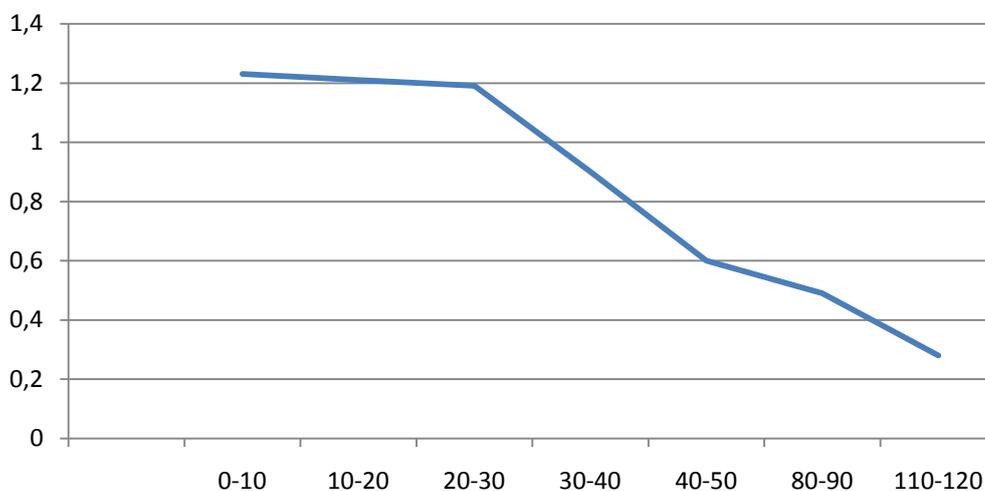


Рис. 4. Распределение активности уреазы в черноземе обыкновенном (x – глубина, см; y – мг NH_3 на 1 г почвы за 24 ч)

между активностью фосфатазы и pH ($r = -0,98$). Характер распределения фосфатазы по профилю – постепенное уменьшение его содержания с глубиной (рис. 3).

Уреаза (мочевина-амидогидролаза. КФ 3.5.1.5). Уреаза катализирует гидролиз мочевины до аммиака, углекислого газа и воды [7]. Среднее содержание уреазы в верхнем слое изучаемых черноземов обыкновенных составляет 1,23 мг NH₃ на 1 г почвы, при колебании – от 1,22 до 1,27 мг NH₃ на 1 г почвы за 24 ч (табл. 1). С глубиной активность уреазы снижается до 0,28 мг NH₃ на 1 г почвы за 24 ч, при колебании – от 0,27 до 0,31 мг NH₃ на 1 г почвы за 24 ч (табл. 1). Данная закономерность в уменьшении активности уреазы характеризует уровень питания растений аммонийным азотом. Высокая положительная корреляционная связь отмечается между активностью уреазы и содержанием гумуса ($r = 0,95$), и содержанием валовых форм Zn ($r = 0,87$), и содержанием обменных соединений Zn ($r = 0,95$). Высокая отрицательная корреляционная связь отмечается между активностью уреазы и pH ($r = -0,97$). Характер распределения активности уреазы по профилю – постепенное уменьшение его содержания с глубиной (рис. 4).

На всех глубинах черноземов обыкновенных ФАП увеличивается в ряду фосфатаза < уреазы < каталаза < инвертаза (рис. 5).

Цинк. Среднее содержание валового Zn в верхнем слое изучаемых черноземов обыкновенных составляет 90,5 мг/кг, при колебании от 87,9 до 98,9 мг/кг (табл. 2). Валовые соединения Zn не доступны растениям и микроорганизмам, в результате чего его содержание не оказывает прямого влияния на ФАП. Подвижные соединения Zn доступны растениям, могут изменять течение физиологических процессов в них, что сказывается на ФАП. Наибольшее содержание обменных соединений Zn отмечается в верхнем слое изучаемых черноземов обыкновенных и составляет 0,50 мг/кг, при колебании от 0,47 до 0,53 мг/кг (табл. 2) [8]. Как и другие ТМ, валовой и подвижный Zn концентрируется преимущественно в верхних горизонтах за счет его биогенной аккумуляции (рис. 6). О тесной связи содержания гумуса и соединений Zn свидетельствует и высокий коэффициент корреляции равный 0,99, кроме того, обнаружена тесная отрицательная корреляционная связь между содержанием Zn и pH ($r = -0,98$). На профильное распределение обменного Zn также оказывает влияние содержание гумуса, о чем свидетельствует высокий коэффициент корреляции равный 0,97. Максимальное содержание обменных соединений Zn наблюдается в слое 0–10 см, равное 0,50 мг/кг, и постепенно уменьшается с глубиной до 0,17 мг/кг на глубине 110–120 см (рис. 2) [8–9].

Таблица 1

Статистические показатели профильного распределения активности каталазы, фосфатазы, уреазы и инвертазы в черноземе обыкновенном ($n = 7$)

Глубина взятия образца, см	N	$\bar{x} \pm s_x$	min	max	V
Каталаза, мл O ₂ за 1 мин. на 1 г почвы					
0–10	7	4,12 ± 0,07	4,02	4,49	4,4
10–20	7	3,84 ± 0,10	3,68	4,32	6,25
20–30	7	3,55 ± 0,09	3,42	4,02	6,48
30–40	7	3,34 ± 0,03	3,28	3,50	2,40
40–50	7	3,27 ± 0,03	3,20	3,42	2,45
80–90	7	1,99 ± 0,04	1,89	2,18	5,03
110–120	7	1,19 ± 0,04	1,12	1,38	8,40
Фосфатаза, мг фенолфталеина на 1 г почвы					
0–10	7	0,18 ± 0,01	0,17	0,20	5,56
10–20	7	0,17 ± 0,01	0,17	0,19	5,88
20–30	7	0,16 ± 0,01	0,16	0,18	6,25
30–40	7	0,15 ± 0,01	0,14	0,15	6,67
40–50	7	0,14 ± 0,01	0,13	0,14	7,14
80–90	7	0,12 ± 0,01	0,12	0,13	8,33
110–120	7	0,11 ± 0,01	0,10	0,12	9,09
Уреаза, мг NH ₃ на 1 г почвы за 24 ч					
0–10	7	1,23 ± 0,01	1,22	1,27	1,62
10–20	7	1,21 ± 0,01	1,20	1,24	0,83
20–30	7	1,19 ± 0,01	1,17	1,21	0,84
30–40	7	0,90 ± 0,01	0,87	0,97	4,44
40–50	7	0,60 ± 0,01	0,58	0,64	3,33
80–90	7	0,49 ± 0,01	0,47	0,52	4,08
110–120	7	0,28 ± 0,01	0,27	0,31	3,57
Инвертаза, мг глюкозы на 1 г почвы за 24 ч					
0–10	7	22,4 ± 0,14	22,2	23,0	1,52
10–20	7	21,8 ± 0,18	21,4	22,7	2,06
20–30	7	20,5 ± 0,15	20,3	21,3	1,80
30–40	7	19,6 ± 0,15	19,4	20,4	1,89
40–50	7	18,7 ± 0,15	18,4	19,4	1,98
80–90	7	13,5 ± 0,08	13,2	13,8	1,48
110–120	7	10,4 ± 0,19	10,1	11,3	4,42

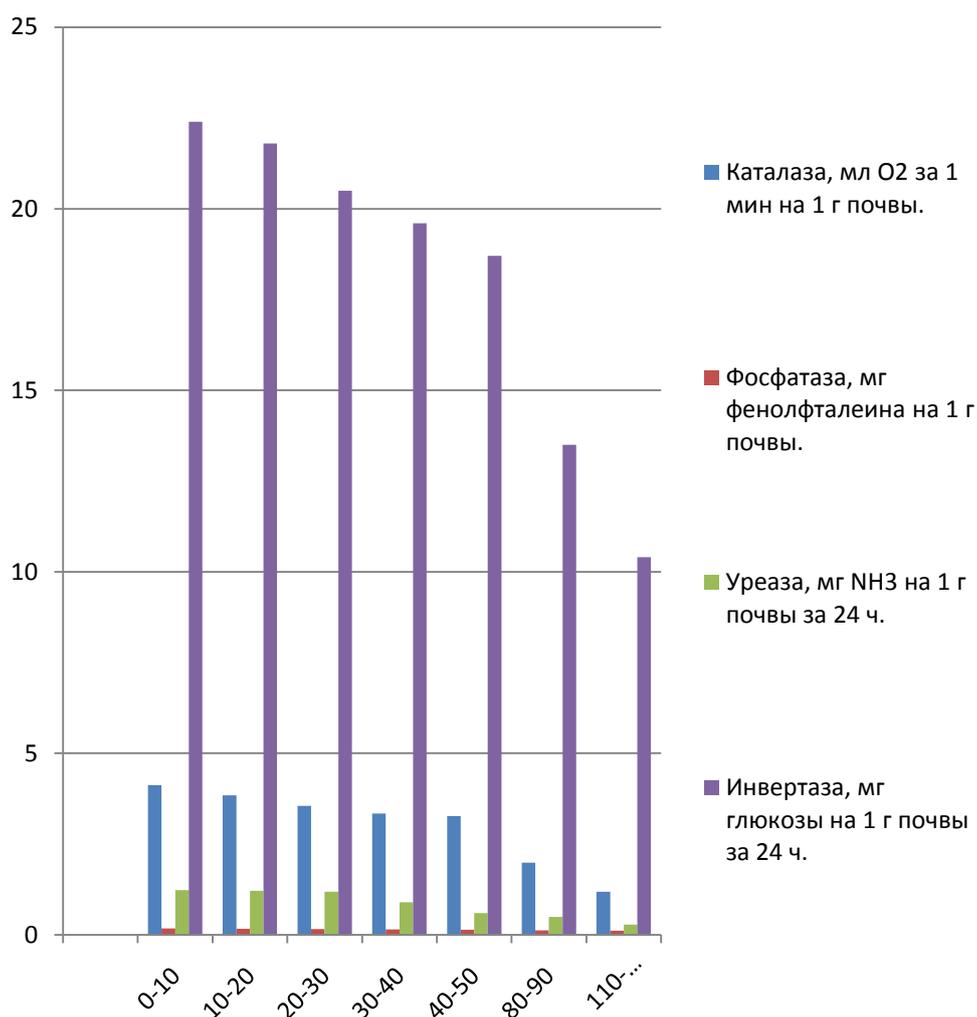


Рис. 5. Распределение активности каталазы, инвертазы, уреазы и фосфатазы в черноземе обыкновенном (x – глубина, см; y – мл O₂ за 1 мин. на 1 г почвы, для каталазы; мг фенолфталеина на 1 г почвы, для фосфатазы; мг NH₃ на 1 г почвы за 24 ч, для уреазы; мг глюкозы на 1 г почвы за 24 ч, для инвертазы)

Таблица 2

Статистическипоказатели содержания Zn в черноземе обыкновенном

Глубина взятия образца, см	N	$x \pm s_x$	min	max	V
Валовой Zn					
0–10	7	90,5 ± 6,67	4,02	4,49	4,4
10–20	7	88,0 ± 7,46	3,68	4,32	6,25
20–30	7	81,7 ± 6,81	3,42	4,02	6,48
30–40	7	72,7 ± 7,16	3,28	3,50	2,40
40–50	7	63,6 ± 6,29	3,20	3,42	2,45
80–90	7	33,6 ± 1,49	1,89	2,18	5,03
110–120	7	55,3 ± 3,66	1,12	1,38	8,40
Обменный Zn					
0–10	7	0,50 ± 0,04	0,47	0,53	12,7
10–20	7	0,47 ± 0,03	0,44	0,50	11,4
20–30	7	0,44 ± 0,03	0,43	0,49	12,0
30–40	7	0,41 ± 0,03	0,38	0,43	18,9
40–50	7	0,36 ± 0,02	0,30	0,39	17,6
80–90	7	0,20 ± 0,01	0,17	0,22	10,0
110–120	7	0,17 ± 0,01	0,16	0,19	5,9

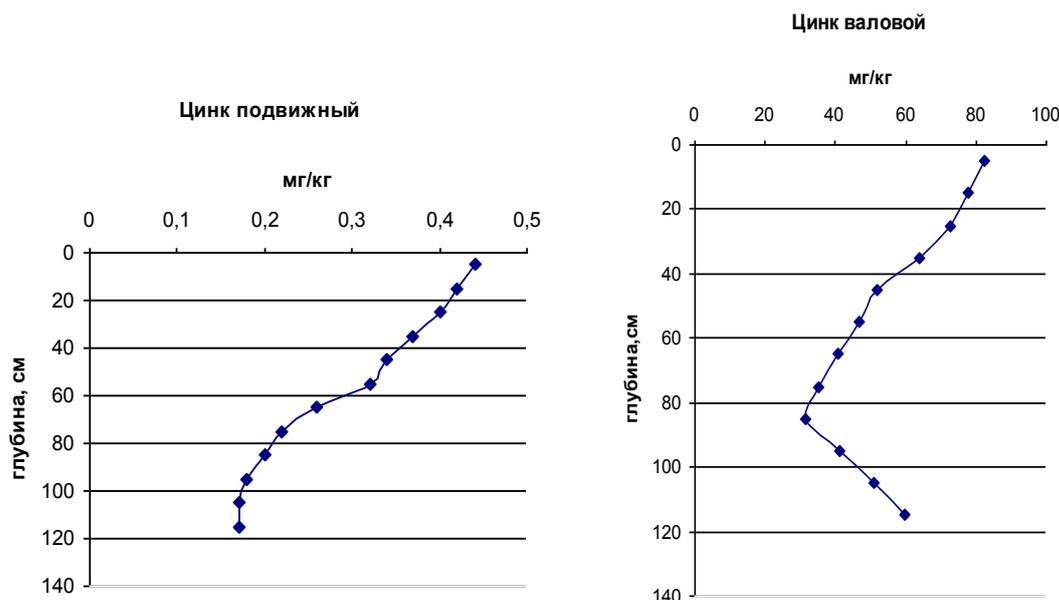


Рис. 6. Внутрипрофильное распределение соединений Zn в черноземе обыкновенном: а) цинк валовой; б) цинк подвижный

В черноземах обыкновенных Павловского района, расположенных в зоне действия гранитного карьера, отмечается небольшое накопление Zn по сравнению с геохимическим фоном степных черноземов. Степень подвижности Zn составляет всего 0,3–0,7 %, что свидетельствует о слабой доступности его растениям, поэтому необходимо вносить Zn в почву в качестве микроудобрений для улучшения ее ферментативной активности и, возможно, плодородия. Полученные данные о содержании Zn в черноземах обыкновенных показывают отсутствие загрязнения, поскольку не превышают значения ПДК = 150 мг/кг [11]. Среднее содержание Zn в изучаемых черноземах близко к кларку литосферы ($K_k = 1,0$) [8, 9].

Повышенная ФАП наблюдается в верхнем горизонте почвы, вниз по профилю активность черноземов обыкновенных уменьшается, что связано с обогащенностью органикой верхних слоев почвы, которая выступает в качестве субстрата для деятельности ферментов. Содержанию обменных соединений Zn свойственна биогенная аккумуляция в верхнем горизонте за счет связывания с гумусом и постепенное снижение вниз по профилю до глубины залегания карбонатов.

Полученные высокие коэффициенты корреляции позволяют судить о положительном влиянии содержания подвижных соединений Zn на ФАП. Однако следует учесть, что превышение ПДК по Zn нами обнаружено не было. Таким образом, невысокие концентрации соединений Zn в почве стимулируют ФАП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Сохранение почв как незаменимого компонента биосферы: функционально-экол. подход // Рос. акад. наук. М.: Наука, 2000. 184 с.
2. Галушин Р.В. Индикация загрязнения почв тяжелыми металлами путем определения активности почвенных ферментов // Агрехимия. 1989. № 11. С. 133-142.

3. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: МГУ, 1998. 272 с.
4. Кузнецов А.В., Сесюн А.П., Самохвалов И.Г., Махонько А.П. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных угодий и продукции растениеводства. М., 1992. 61 с.
5. Вольтамперометрический анализатор ТА-4. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. ГКНЖ.0900.000Т0. М., 1995. 57 с.
6. Девятова Т.А., Крамарева Т.Н. Биодиагностика почв. Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008. 140 с.
7. Минеев В.Г., Сычев В.Г., Амеляничик О.А. и др. Практикум по агрохимии: учебное пособие для студ. вузов, обуч. по направлению подгот. бакалавров и магистров «Почвоведение» и специальности подгот. дипломир. специалистов «Почвоведение». М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. 687 с.
8. Горбунова Н.С., Горбунова Ю.С., Сиваченко В.В. Распределение цинка, кадмия, свинца и меди в черноземах обыкновенных в зоне действия Павловского гранитного карьера // Труды молодых ученых. Серия Биология, почвоведение и экология. 2010. № 2. С. 53-63.
9. Протасова Н.А., Щербakov А.П. Микроэлементы (Cr, V, Ni, Mn, Zn, Cu, Co, Ti, Zr, Ga, Be, Ba, Sr, B, I, Mo) в черноземах и серых лесных почвах Центрального Черноземья. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2003. 367 с.
10. Глазовская М.А. Критерии классификации почв по опасности загрязнения свинцом // Почвоведение. 1994. № 4. С. 110-120.

Поступила в редакцию 8 ноября 2011 г.

Devyatova T.A., Gorbunova Yu.S. CONTENT OF ZN UNIONS AND FERMENT ACTIVITY OF ORDINARY BLACK SOILS IN CONDITIONS OF TECHNOGENESIS

The inner profile distribution of exchange Zn, and also the activity of catalase, invertase, urease, phosphatase in ordinary black soils located near Pavlovskiy granitical open-cut mining are studied. The change of ferment activity of soils is determined by the character of humus distribution, azote unions and heavy metals.

Key words: ordinary black soil; ferment activity of soils (FAS); catalase; invertase; urease; phosphatase; heavy metals (HM); exchange Zn.