

УДК 631.8:631.4

DOI: 10.15372/KhUR20150403

## Влияние минеральных удобрений на содержание галогенов в объектах окружающей среды

Г. А. КОНАРБАЕВА, В. Н. ЯКИМЕНКО

*Институт почвоведения и агрохимии Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 8/2, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: konarbaeva@issa.nsc.ru*

(Поступила 13.02.15; после доработки 06.04.15)

### Аннотация

Изучено изменение содержания галогенов (фтора, хлора, йода) в почве и в растениях агроценоза. Установлено, что внесение минеральных удобрений способствует существенному (на 29–32 %) повышению содержания валового фтора в верхнем (0–20 см) почвенном слое; уровень водорастворимого фтора заметно возрастает во всей обследуемой почвенной толще (до 1 м). Применение калийных удобрений приводит к значительному увеличению (на 20–25 %) содержания хлора в почве агроценоза при его равномерном распределении по почвенному профилю. Общий уровень йода в верхнем слое почвы несколько повысился, тогда как содержание водорастворимого йода значительно снизилось (на 40–50 %). Использование калийных удобрений совместно с фосфорными способствует уменьшению концентрации фтора в растительной продукции, при этом потребление растениями хлора и йода значительно возрастает.

**Ключевые слова:** минеральные удобрения, содержание галогенов, почва, растения

### ВВЕДЕНИЕ

Сохранение и повышение плодородия почвы, оптимизация циклов макро- и микроэлементов в агроэкосистемах представляют важнейшую агрохимическую и экологическую задачу. Ее успешное решение в значительной степени связано с научно обоснованным использованием минеральных удобрений. В то же время минеральные туки могут оказывать и негативное влияние на почву из-за наличия в них токсичных примесей, физиологической кислотности и др. В этой связи актуально детальное исследование всех аспектов воздействия средств химизации на почву агроценозов.

Эффективное использование минеральных удобрений также может быть осложнено присутствием в них балластных элементов, в том числе галогенов. Так, при внесении хлорсо-

держащих калийных удобрений в почву поступает значительное количество хлора; в фосфорных удобрениях зачастую велико содержание фтора. Изменение кислотности почвы при длительном применении минеральных туков, особенно азотных, может сопровождаться активизацией процессов трансформации почвенных форм галогенов, прежде всего фтора, хлора и йода [1–3]. Следует отметить, что указанные галогены являются важными микроэлементами и играют определенную роль в физиологических процессах [4], однако при избыточном их поступлении и накоплении в агроэкосистемах они (особенно фтор) могут оказывать негативное воздействие на свойства почвы и качество растительной продукции.

Несмотря на важную биологическую роль галогенов (фтор, хлор и йод), их содержание в сельскохозяйственных культурах изу-

чено слабо, а для условий юга Западной Сибири комплексные исследования галогенов не проводились.

Цель наших исследований – в условиях стационарного полевого опыта определить влияние длительного сельскохозяйственного использования почвы и применения минеральных удобрений на содержание галогенов в объектах окружающей среды – почве и растениях.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полевой стационарный опыт по изучению влияния интенсивности применения минеральных удобрений на содержание химических элементов в почве и растениях заложен в 1988 г. на исходно целинной серой лесной среднесуглинистой почве на территории научного стационара ИПА СО РАН, расположенного в лесостепной зоне Западной Сибири.

Схема опыта включает несколько вариантов: вариант 0 – непрерывный многолетний пар (без растений и удобрений); 1 – без удобрений (контроль); 2 – NP (фон – вносили азотные и фосфорные удобрения из расчета 100 % компенсации выноса элементов планируемым урожаем выращиваемой культуры); 3 – NP + K, 25 % (калий в дозе 25 % от выноса планируемым урожаем); 4 – NP + K,

50 %; 5 – NP + K, 75 %; 6 – NP + K, 100 %; 7 – NP + K, 125 %. Первые годы выращивали овощные культуры в севообороте, а с 2000 г. – картофель в монокультуре. Конкретные дозы удобрений под различные овощные культуры и картофель, данные по их продуктивности в зависимости от уровня минерального питания опубликованы нами ранее [5]. Удобрения в форме аммиачной селитры, двойного суперфосфата и хлористого калия вносили ежегодно весной перед посевом семян, высадкой рассады или клубней. За годы проведения опыта в почву внесены следующие объемы удобрений, д. в. (действующего вещества)/га: азотные 3120, фосфорные 1800, калийные в вариантах № 3–7 – 1304, 2608, 3912, 5216 и 6520 соответственно. Количество вносимого с удобрениями хлора эквивалентно количеству вносимого калия; содержание общего фтора в используемом двойном суперфосфате равно 0.45 %, водорастворимой формы фтора – 0.085 %.

Содержание галогенов в почве определяли с использованием ряда методов: валовый фтор – спектрофотометрическим методом [6], хлор – по Фольгарду, йод – кинетическим роданидно-нитритным методом [7]. Водорастворимые формы определяли с использованием потенциометра (фтор), по Мору (хлор)

ТАБЛИЦА 1

Изменение содержания фтора в почве при ее длительном сельскохозяйственном использовании, мг/кг

| Слой почвы,<br>см           | Варианты |       |       |       |       |       |       |       |       | НСР <sub>0.5</sub> |
|-----------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
|                             | Целина   | 0     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                    |
| <i>Валовый фтор</i>         |          |       |       |       |       |       |       |       |       |                    |
| 0–20                        | 222.0    | 224.0 | 223.0 | 316.0 | 320.0 | 328.0 | 330.0 | 333.0 | 333.0 | 48                 |
| 20–40                       | 229.0    | 230.0 | 231.0 | 240.0 | 244.0 | 245.0 | 250.0 | 252.0 | 250.0 | 27                 |
| 40–60                       | 238.0    | 236.0 | 235.0 | 245.0 | 246.0 | 248.0 | 249.0 | 250.0 | 251.0 | 25                 |
| 60–80                       | 232.0    | 233.0 | 236.0 | 244.0 | 247.0 | 246.0 | 250.0 | 252.0 | 250.0 | 25                 |
| 80–100                      | 235.0    | 239.0 | 234.0 | 241.0 | 242.0 | 240.0 | 241.0 | 241.0 | 242.0 | 25                 |
| НСР <sub>0.5</sub>          | 11       | 11    | 12    | 35    | 35    | 36    | 37    | 37    | 37    |                    |
| <i>Водорастворимый фтор</i> |          |       |       |       |       |       |       |       |       |                    |
| 0–20                        | 3.16     | 3.14  | 3.48  | 3.63  | 3.95  | 4.26  | 4.41  | 4.56  | 4.71  | 0.75               |
| 20–40                       | 2.15     | 2.08  | 2.11  | 2.75  | 3.30  | 3.84  | 3.93  | 4.01  | 4.10  | 0.37               |
| 40–60                       | 1.54     | 1.52  | 1.54  | 1.63  | 2.19  | 1.94  | 2.19  | 2.44  | 2.69  | 0.24               |
| 60–80                       | 1.10     | 0.98  | 0.95  | 1.43  | 1.79  | 1.70  | 1.79  | 1.87  | 1.96  | 0.24               |
| 80–100                      | 0.88     | 0.90  | 0.86  | 0.99  | 1.19  | 1.18  | 1.29  | 1.20  | 1.21  | 0.22               |
| НСР <sub>0.5</sub>          | 0.16     | 0.16  | 0.20  | 0.21  | 0.22  | 0.23  | 0.23  | 0.26  | 0.27  |                    |

и роданидно-нитритным методом (йод). В растениях содержание фтора определяли спектрофотометрически с ализаринкомплексом, хлора – по методу Фольгарда, йода – по методике, описанной в работе [7].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Содержание галогенов в почве

Сельскохозяйственное использование почвы при различной интенсивности применения минеральных удобрений, различная химическая активность галогенов, специфика процессов их адсорбции-десорбции и другие факторы обусловили особенности распределения этих элементов в почве агроценоза.

**Фтор.** Валовое содержание фтора в почвах юга Западной Сибири варьирует от 120 до 480 мг/кг [8] (среднее значение 338 мг/кг) и сильно зависит от гранулометрического и минералогического состава почв. В гумусовом горизонте исследуемой целинной почвы оно составило 220–230 мг/кг (табл. 1), что сопоставимо с характерными для данного региона значениями. Вниз по профилю почвы содержание валового фтора несколько повышается, что связано с утяжелением гранулометрического состава (доля физической глины повышается с 31 до 33–34 %) и указывает на активное участие глинистых минералов в аккумуляции элемента.

Результаты опыта показали, что при длительном (26 лет) сельскохозяйственном использовании почвы без внесения удобрений (варианты № 0, 1) содержание и распределение по профилю валового фтора практически не изменились (см. табл. 1). Многолетнее систематическое внесение минеральных удобрений (прежде всего фосфорных) сильно отразилось на почвенном уровне валового фтора. В вариантах № 3–7 его содержание в пахотном слое (0–20 см) почвы выросло на 94–111 мг/кг по сравнению с целиной. Ниже по профилю почвы также отмечена тенденция увеличения содержания валового фтора при равномерном его распределении. Очевидно, что основная фиксация фтора илстой фракцией, оксидами и гидроксидами алюминия и железа осуществляется непосредственно в зоне его внесения.

При переходе от варианта № 3 к варианту № 7 возрастает содержание валового фтора в почвенном профиле. Распределение водорастворимого фтора по профилю целинной почвы и во всех вариантах опыта носит одинаковый, равномерно убывающий характер (см. табл. 1). Максимальное содержание F отмечалось в верхнем горизонте, минимальное – в нижней части профиля (слой 80–100 см). Снижение уровня водорастворимого фтора вниз по профилю почвы обусловлено, вероятно, влиянием подстилающих лессовидных карбонатных суглинков, что способствует росту активности кальциевого геохимического барьера, связывающего фтор.

Длительная эксплуатация почвы без использования минеральных удобрений практически не отразилась на содержании водорастворимого фтора в профиле почвы (см. табл. 1). Содержание этой формы галогена в почвенном профиле достоверно возрастает при длительном применении фосфорных и повышенных доз калийных удобрений (варианты № 6, 7). Особенно отчетливо накопление водорастворимого фтора фиксируется в верхней части профиля почвы. Очевидно, что в почве с повышенным уровнем калия интенсивность образования его мобильных соединений с фтором была выше, нежели в почве с истощенным калийным фондом, поэтому росло и содержание подвижных F-анионов.

Длительное внесение высоких доз минеральных удобрений в опыте не привело к повышению уровня водорастворимого фтора в почве до токсичного (>30 мг/кг). Хотя его содержание в почве удобряемых вариантов возросло по сравнению другими вариантами (см. табл. 1), оно было значительно ниже ПДК (10 мг/кг) [9].

**Хлор.** Зональные пахотные почвы региона обычно содержат 10–23 мг/кг водорастворимого хлора [8]. Валовое его содержание, как правило, немного выше. В исследуемой нами целинной серой лесной почве содержание хлора составляет 12–14 мг/кг; он равномерно распределен по профилю. Земледельческое использование данной почвы без применения удобрений совершенно не отразилось на почвенном уровне хлора (табл. 2). Стабильное его содержание в почве для вариантов опыта без внесения KCl, очевидно,



ТАБЛИЦА 3

Изменение содержания йода в почве при ее длительном сельскохозяйственном использовании, мг/кг

| Слой почвы,<br>см          | Варианты |       |       |       |       |       |       |       |       | НСР <sub>0,5</sub> |
|----------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------------|
|                            | Целина   | 0     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                    |
| <i>Валовый йод</i>         |          |       |       |       |       |       |       |       |       |                    |
| 0–20                       | 3.16     | 3.23  | 3.19  | 3.41  | 3.68  | 3.84  | 3.89  | 4.00  | 4.12  | 0.43               |
| 20–40                      | 1.44     | 1.46  | 1.44  | 1.40  | 1.47  | 1.46  | 1.51  | 1.55  | 1.56  | 0.15               |
| 40–60                      | 1.60     | 1.62  | 1.55  | 1.56  | 1.62  | 1.65  | 1.63  | 1.64  | 1.67  | 0.16               |
| 60–80                      | 1.65     | 1.60  | 1.63  | 1.59  | 1.63  | 1.69  | 1.67  | 1.69  | 1.70  | 0.14               |
| 80–100                     | 1.28     | 1.26  | 1.28  | 1.30  | 1.32  | 1.29  | 1.30  | 1.34  | 1.38  | 0.14               |
| НСР <sub>0,5</sub>         | 0.32     | 0.32  | 0.30  | 0.33  | 0.35  | 0.35  | 0.35  | 0.36  | 0.37  |                    |
| <i>Водорастворимый йод</i> |          |       |       |       |       |       |       |       |       |                    |
| 0–20                       | 0.033    | 0.025 | 0.024 | 0.027 | 0.019 | 0.010 | 0.011 | 0.010 | 0.013 | 0.011              |
| 20–40                      | 0.048    | 0.042 | 0.046 | 0.043 | 0.042 | 0.043 | 0.037 | 0.031 | 0.025 | 0.010              |
| 40–60                      | 0.052    | 0.054 | 0.054 | 0.059 | 0.057 | 0.054 | 0.056 | 0.058 | 0.059 | 0.006              |
| 60–80                      | 0.056    | 0.055 | 0.058 | 0.056 | 0.056 | 0.550 | 0.054 | 0.053 | 0.052 | 0.005              |
| 80–100                     | 0.048    | 0.049 | 0.043 | 0.044 | 0.044 | 0.044 | 0.042 | 0.045 | 0.043 | 0.005              |
| НСР <sub>0,5</sub>         | 0.011    | 0.011 | 0.011 | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.008 | 0.008 | 0.008 |                    |

ных доз калийных удобрений; некоторая тенденция к накоплению наблюдалась и в подпахотном горизонте. Вероятно, это обусловлено геохимией йода, сопоставимой с геохимией легкорастворимых солей; там, где аккумулируются хлориды и сульфаты, аккумулируются и соединения йода [3].

Содержание водорастворимого йода в целинной исследуемой почве составляет примерно 0.03 мг/кг. Вниз по профилю оно существенно возрастает, достигая максимальных значений (0.05–0.06 мг) в иллювиальном горизонте (см. табл. 3). В пахотном слое почвы агроценоза содержание водорастворимого йода в целом несколько снизилось (см. табл. 3), возможно, в связи с сопутствующей заметной минерализацией гумуса. Особенно сильно концентрация этой формы йода уменьшается в пахотном (прежде всего) и подпахотном слоях почвы при систематическом внесении повышенных доз калийных удобрений (варианты опыта № 4–7). Учитывая, что урожайность выращиваемых культур в этих вариантах опыта существенно возрастает, снижение запасов подвижного йода, очевидно, связано с его активным поглощением растениями на общем сбалансированном питательном фоне.

#### Содержание галогенов в растениях

Характер поступления в растения разных галогенов заметно отличается, прежде всего, по причине различной интенсивности использования минеральных удобрений в вариантах опыта. При общем повышении и оптимизации уровня минерального питания растений в агроценозе содержание фтора в растительной продукции существенно снижалось, а хлора и йода заметно возрастало (табл. 4).

**Фтор.** Содержание фтора в картофеле при внесении NP-удобрений резко возросло по сравнению с контролем. Дополнительное применение K-удобрений на этом фоне привело к снижению содержания F в растительной продукции. По мере возрастания доз вносимого KCl уровень F в клубнях постепенно снижался – до 2.10 мг/кг в варианте № 7, а в ботве – до 4.13 мг/кг. При этом содержание фтора в клубнях примерно в два раза ниже, чем в ботве, что указывает на эффективность защитных реакций растительного организма, препятствующих накоплению поллютантов в репродуктивных и запасающих органах. В ряде стран ПДК фтора для корнеклубнеплодов составляет 2.3 мг/кг [11], т. е. длительное внесение высоких, но сбалансированных

ТАБЛИЦА 4

Содержание галогенов в картофеле в зависимости от интенсивности применения минеральных удобрений, мг/кг сухого вещества

| Варианты           | Клубни |        |       | Ботва |        |       |
|--------------------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|
|                    | Фтор   | Хлор   | Йод   | Фтор  | Хлор   | Йод   |
| 1                  | 2.19   | 1878.0 | 0.042 | 4.16  | 2526.0 | 0.043 |
| 2                  | 2.95   | 1917.0 | 0.041 | 4.87  | 2592.0 | 0.044 |
| 3                  | 2.86   | 1985.0 | 0.049 | 4.92  | 2649.0 | 0.059 |
| 4                  | 2.49   | 2104.0 | 0.067 | 4.23  | 2780.0 | 0.074 |
| 5                  | 2.37   | 2202.0 | 0.073 | 4.25  | 2944.0 | 0.094 |
| 6                  | 2.20   | 2350.0 | 0.089 | 4.19  | 3279.0 | 0.112 |
| 7                  | 2.10   | 2402.0 | 0.092 | 4.13  | 3361.0 | 0.166 |
| НСР <sub>0.5</sub> | 0.14   | 57.2   | 0.016 | 0.18  | 78.4   | 0.019 |

доз удобрений в наших опытах не приводит к загрязнению фтором клубней картофеля. Однако по-прежнему необходимо проводить систематический мониторинг экологической ситуации в интенсивных агроценозах.

Анализируя характер поступления фтора в растения при различных уровнях питания макроэлементами, можно полагать, что во взаимодействии F и K существует определенный антагонизм, а F и P – синергизм; следовательно, поступление F в растения снижается при использовании сбалансированных доз удобрений.

**Хлор.** Содержание хлора в растениях картофеля в варианте NP несколько возросло по сравнению с контролем (см. табл. 4), очевидно, в связи с некоторой интенсификацией физиологических и продукционных процессов. Следует отметить высокое (1.9–2.6 г/кг) содержание Cl в биомассе растений в вариантах без внесения хлорсодержащих удобрений. Таким образом, этот галоген необходим для нормального роста и развития растений. При внесении KCl содержание хлора в картофеле существенно возросло от варианта № 3 к варианту № 7: в клубнях с 1985 до 2402 мг/кг, в ботве – с 2649 до 3361 мг/кг соответственно. Связь между возрастающими дозами KCl и ростом потребления хлора картофелем практически функциональна.

Согласно данным [2], в картофеле нормальный уровень содержания хлора в ботве в период созревания варьирует в пределах 2.0–

3.3 г/кг [2]. Результаты опыта показали, что использование высоких доз KCl не сопровождается чрезмерным накоплением хлора в основной и побочной продукции картофеля.

**Йод.** Масштаб потребления йода картофелем в опытах значительно меньше [12] по сравнению с хлором, но характер поступления этих галогенов в растения в зависимости от уровня их минерального питания идентичен (см. табл. 4). Содержание йода в растениях (контроль и фон) одинаковое, т. е. длительное использование высоких доз азотных и фосфорных удобрений не влияет на его потребление. Дополнительное внесение KCl существенно интенсифицирует этот процесс. Содержание йода в картофеле при возрастании доз K-удобрений возрастает от варианта № 2 к варианту № 7 – для клубней более чем в 2 раза, для ботвы в 4 раза. По-видимому, увеличение концентрации легкорастворимых солей (KCl) в почвенном профиле способствует усилению подвижности (доступности) йода почвы.

Пороговые концентрации йода в растительной продукции следующие: до 0.07 мг/кг – недостаток, больше 0.8–1.2 мг/кг – избыток [13], в широком диапазоне промежуточных значений обмен йода поддерживается в норме. Следовательно, растения в вариантах опыта с несбалансированным питанием испытывали дефицит йода, тогда как в вариантах с оптимизированными дозами удобрений потребление йода нормализовалось.

## ВЫВОДЫ

1. Длительное (в течение 26 лет) сельскохозяйственное использование почвы без применения удобрений не отразилось на почвенном фонде галогенов; их содержание и распределение в профиле почвы не изменились по сравнению с целиной.

2. Систематическое внесение минеральных удобрений, прежде всего фосфорных, привело к существенному (на 29–32 %) повышению содержания валового фтора в пахотном слое (0–20 см) почвы; увеличение общего уровня фтора (на 9–11 %) отмечено и в подпахотном почвенном слое (20–40 см). Содержание водорастворимого фтора заметно возросло во всей обследуемой почвенной толще (до 1 м).

3. Применение хлорсодержащих калийных удобрений вызвало значительное увеличение содержания валового и водорастворимого хлора (на 20–25 %) в почве агроценоза. При этом распределение хлора по почвенному профилю равномерное, независимо от содержания галогена в почве.

4. Увеличение вносимых доз калийных удобрений в агроценозе способствовало повышению содержания валового йода в верхнем (0–20 см) слое почвы (на 12–13 %); в то же время уровень водорастворимого йода в пахотном и подпахотном почвенных горизонтах значительно снизился (на 40–50 %).

5. Длительное внесение высоких (в среднем от 240 до 440 кг д.в./га в год) доз минеральных удобрений не сопровождается повышением уровня галогенов (прежде всего, фто-

ра и хлора) в почве до экологически опасных концентраций; их содержание в почве ниже ПДК.

6. Применение высоких доз фосфорных удобрений способствует повышению содержания фтора в выращиваемом картофеле. Сбалансированное использование минеральных удобрений не приводит к загрязнению фтором растительной продукции. При внесении высоких доз калийных удобрений совместно с азотно-фосфорными потребление растениями хлора и йода существенно возрастает.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Танделов Ю. П. Фтор в системе почва – растение. М.: Россельхозакадемия, 2004. 106 с.
- 2 Прокошев В. В., Дерюгин И. П. Калий и калийные удобрения. М.: Ледум, 2000. 185 с.
- 3 Кашин В. К. Биогеохимия, физиология, агрохимия йода. Л.: Наука, 1987. 260 с.
- 4 Шеуджен А. Х. Биогеохимия. Майкоп: Адыгея, 2003. 1028 с.
- 5 Якименко В. Н. Калий в агроценозах Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. 231 с.
- 6 Belcher R., Leonard M. A., West T. S. // J. Chem. Soc. 1958. P. 2390–2400.
- 7 Проскурякова Г. Ф., Никитина О. Н. // Агрохимия. 1976. № 7. С. 140–143.
- 8 Конарбаева Г. А. Галогены в почвах юга Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 200 с.
- 9 Санитарные нормы допустимых концентраций токсичных веществ в почве. СанПин 42-126-4433-87.
- 10 Казанцев В. А. Проблемы педогалогенеза. Новосибирск: Наука, 1998. 280 с.
- 11 Петрухин И. В. Корма и кормовые добавки. М.: Росагропромиздат, 1989. 526 с.
- 12 Кашин В. К. // Химия уст. разв. 2008. Т. 16, № 2. С. 173–182.
- 13 Ковальский В. В. // Биологическая роль йода. Науч. тр. ВАСХНИЛ. М.: Колос, 1972. С. 3–32.

