

УДК 631.41:544.726

Л. Н. Москальчук, кандидат сельскохозяйственных наук,
заведующий лабораторией (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);
А. А. Баклай, старший научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);
Т. Г. Леонтьева, научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДА ^{137}Cs ИЗ ПОЧВЫ В РАСТЕНИЯ ПОСЛЕ ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Усовершенствована математическая модель перехода ^{137}Cs из почвы в растение. Получено выражение для параметра биологической доступности ^{137}Cs в почве, являющегося комбинацией показателей почвенного раствора (концентраций ^{137}Cs и Ca^{2+}), которое позволяет выполнить прогноз коэффициентов накопления ^{137}Cs в растениях и оценить эффективность различных способов, направленных на снижение перехода ^{137}Cs из почвы в растения. Показано, что параметр биологической доступности, рассчитанный на основе показателей почвенного раствора, линейно связан с коэффициентом накопления при переходе ^{137}Cs из почвы в растение. Модель проверена с помощью набора экспериментальных данных, полученных в вегетационных опытах. Выполнена оценка влияния химического удобрения (KCl) на переход ^{137}Cs из почвы в растение.

A mathematical model of ^{137}Cs transfer from soil to plant is improved. An expression for the parameters of ^{137}Cs bioavailability in the soil was received, which is a combination of parameters of soil solution (concentration of ^{137}Cs and Ca^{2+}) and which allows to predict the coefficients of ^{137}Cs accumulation in plants and estimate the efficiency of different methods to reduce ^{137}Cs transfer from soil to plants. It is shown that the parameter of biological availability, calculated on the basis of parameters of soil solution is linearly related with the accumulation coefficient during transfer of ^{137}Cs from soil to plants. The model was validated with the use of a set of experimental data obtained in vegetation experiments. The assessment of the effect of potassium fertilizer (KCl) on ^{137}Cs transfer from soil to plant was carried out.

Введение. Основным показателем опасности для населения, проживающего на загрязненных радионуклидами территориях, является доза облучения. Многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых свидетельствуют, что при ведении сельскохозяйственного производства в условиях радиоактивного загрязнения почвы после аварии на Чернобыльской АЭС основным источником внутреннего облучения населения является ^{137}Cs . Для описания перехода ^{137}Cs из почвы в сельскохозяйственные растения используют коэффициент накопления (КН). Однако при практическом использовании КН для оценки доз и риска проживания населения на загрязненных радионуклидами территориях возникают трудности, связанные с его большой вариабельностью в зависимости от физико-химических свойств почвы и вида растений. Так, кратность различий КН для одного и того же вида растения, произрастающего на различных типах почв, может достигать нескольких порядков [1]. В связи с этим использование усредненных значений КН при оценке доз и риска проживания населения на загрязненной радионуклидами территории в ряде случаев приводит к значительным ошибкам.

Решением данной проблемы может стать разработка математической модели, учитывающей влияние физико-химических и биологических процессов на переход ^{137}Cs из почвы в

растения, с использованием которой можно выполнить корректную оценку КН на основе почвенных показателей, а также оценку эффективности различных способов реабилитации почв, загрязненных ^{137}Cs .

Объекты и методы исследований. Объектом математического моделирования является система, состоящая из твердой фазы почвы, почвенного раствора и растения. Для оценки влияния химических веществ (калийных удобрений) на переход ^{137}Cs из почвы в растения применяли хлористый калий (KCl). Для экспериментальной проверки математической модели использовался набор данных, полученных в вегетационных опытах с дерново-подзолистыми почвами. Подготовку почвы, внесение ^{137}Cs , а затем различных доз KCl в почву, подбор и посев растения, его полив и выделение почвенного раствора проводили по методике [2]. Активность ^{137}Cs в почве, почвенных вытяжках и растительном материале определяли методом сцинтилляционной гамма-спектрометрии на приборе РУС-91М, содержание ионов K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в почвенном растворе – методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Varian Spectr AA250). Результаты измерений обрабатывались с использованием программ математической статистики Statistica-6 и MS Excel-2007.

Математическая модель. Переход ^{137}Cs из почвы в растение определяется особенностями его поведения в системе твердая фаза почвы –

почвенный раствор – растение. В связи с этим в различных моделях [1, 3–6] сложный процесс поглощения ионов растением из почвы разбивается на две основные стадии:

- распределение ионов между твердой и жидкой (почвенный раствор) фазами почвы;
- поглощение ионов корнями растения из почвенного раствора.

Соответственно, определяются и два уровня регулирования переноса ^{137}Cs в системе почва – почвенный раствор – растение:

1) почвенный уровень (почва – почвенный раствор), количественно характеризуемый обменным коэффициентом распределения ($K_d^{\text{обм}}$);

2) биологический (или физиологический) уровень (почвенный раствор – растение), оцениваемый КН, который в значительной степени определяется концентрацией ионов K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} в почвенном растворе.

Процессы и реакции, действующие в системе почва – почвенный раствор и имеющие в своей основе физико-химическую природу, определяют подвижность ^{137}Cs и его потенциальную доступность для поглощения корнями растения. С регулированием на биологическом уровне связаны механизмы и процессы транспорта ионов через биологические мембраны при поглощении корнями и последующей их миграции в растения. Ионное поглощение играет особую роль во всем процессе перехода ^{137}Cs из почвы в растение, поскольку ^{137}Cs не является минеральным элементом питания для растения, но он переносится транспортными системами его макроаналога K^+ [7].

Таким образом, переход ^{137}Cs из почвы в растение определяется суперпозицией различных физико-химических и биологических процессов, формализация которых возможна только в рамках математических моделей. В работах [1, 3–6] предложены математические модели разной степени сложности, описывающие переход ^{137}Cs из почвы в растение. В основе данных моделей лежит предположение, что радионуклид ^{137}Cs в почвенном растворе находится в динамическом равновесии с двумя ионообменниками – твердой фазой почвы и корневым обменным комплексом (корнями растения). Сравнительная оценка математических моделей перехода ^{137}Cs из почвы в растение [1, 3–6] в основном по числу показателей, входящих в данные модели, и их экспериментальному определению показывает, что модель, описанная в работе [4], наиболее предпочтительна для прогноза перехода ^{137}Cs из почвы в растение.

Согласно математической модели [4], КН является линейной функцией параметра биологической доступности ^{137}Cs :

$$\text{КН} = kA, \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности между количеством ^{137}Cs , поглощенным растением, и его долей в корневом обменном комплексе, характеризующий эффективность переноса ^{137}Cs через мембрану растительной клетки; A – параметр биологической доступности ^{137}Cs в почве.

Параметр биологической доступности определяется, согласно следующему выражению:

$$A = \frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{RIP}^{\text{обм}}(\text{K})} \text{PNAR} = \frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{RIP}^{\text{обм}}(\text{K})} \times \left(1 + K_c(\text{NH}_4^+ / \text{K}^+) \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{в}}}{[\text{K}^+]_{\text{в}}} \right) \text{PAR}, \quad (2)$$

где $\alpha_{\text{обм}}$ – равновесная доля обменной формы ^{137}Cs , характеризующая фиксирующую способность почвы; $\text{RIP}^{\text{обм}}(\text{K})$ – обменный потенциал селективной сорбции цезия, мэкв/кг; PNAR – калийно-аммонийное адсорбционное отношение, (ммоль/л) $^{1/2}$; $K_c(\text{NH}_4^+ / \text{K}^+)$ – коэффициент селективности NH_4^+ по отношению к K^+ при ионном обмене на селективных сорбционных центрах FES (Frayed Edge Sites); $[\text{NH}_4^+]_{\text{в}}$, $[\text{K}^+]_{\text{в}}$ – концентрация соответствующих катионов в почвенном растворе, ммоль/л; PAR – калийное адсорбционное отношение, (ммоль/л) $^{1/2}$, рассчитываемое из уравнения

$$\text{PAR} = \frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}}}, \quad (3)$$

где $[\text{K}^+]_{\text{в}}$, $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}$, $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}$ – концентрация соответствующих катионов в почвенном растворе, ммоль/л.

При анализе биологической доступности ^{137}Cs в конкретных условиях выражение (2) может быть упрощено [4]. Так, для большинства почв в почвенном растворе $[\text{K}^+]_{\text{в}} \gg [\text{NH}_4^+]_{\text{в}}$, тогда получаем:

$$A = \frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{RIP}^{\text{обм}}(\text{K})} \text{PAR}. \quad (4)$$

Основным недостатком математической модели [4], как и других моделей [1, 3, 5, 6], является использование $\alpha_{\text{обм}}$ для расчета КН. Стандартной процедурой определения обменной формы ^{137}Cs в почве является его экстракция раствором уксуснокислого аммония (концентрация 1 моль/л, pH = 7). Однако в условиях природных почвенных растворов столь высокие концентрации солей практически не встречаются. В минеральных почвах основным механизмом селективной сорбции ^{137}Cs является

ионный обмен ^{137}Cs на K^+ и NH_4^+ на селективных по отношению к цезию сорбционных центрах FES в области клинообразных краев глинистых минералов типа иллитита. Как известно [8], применение таких концентрированных солей может вызвать коллапс межпакетных пространств глинистых минералов, в результате чего ^{137}Cs , находящийся в них, оказывается неспособным переходить в раствор. В связи с этим измеряемая доля обменного ^{137}Cs может быть значительно меньше, чем в действительности. Поэтому использование $\alpha_{\text{обм}}$ для прогнозирования перехода ^{137}Cs из почвы в растение вызывает большие сомнения.

С другой стороны, как показано в работе [9], выделение радионуклидов с помощью центрифугирования непосредственно из почвенного раствора при влажности почв 60% от полной влагоемкости, что практически соответствует их влажности в природных условиях, обеспечивает высокую степень корреляции между содержанием радионуклидов в почвенном растворе и доступностью их для растения. Для устранения данных противоречий используем следующие выражения:

$$[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}} = \alpha_{\text{обм}} [^{137}\text{Cs}], \quad (5)$$

$$\frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}}}{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}} = K_c (\text{Cs}^+ / \text{K}^+) \frac{[\text{K}^+]_{\text{обм}}}{[\text{K}^+]_{\text{в}}}, \quad (6)$$

$$K_d^{\text{обм}} = \frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}}}{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}}, \quad (7)$$

$$RIP^{\text{обм}}(\text{K}) = K_d^{\text{обм}} [\text{K}^+]_{\text{в}}, \quad (8)$$

где $[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}}$, $[\text{K}^+]_{\text{обм}}$ – концентрация соответствующих катионов в твердой фазе почвы, мэкв/кг; $[^{137}\text{Cs}]$ – суммарная концентрация радионуклида в почве, Бк/кг; $[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}$, $[\text{K}^+]_{\text{в}}$ – концентрация соответствующих катионов в почвенном растворе, ммоль/л; $K_c(\text{Cs}^+ / \text{K}^+)$ – коэффициент селективности Cs^+ по отношению к K^+ при ионном обмене на селективных сорбционных центрах FES; $K_d^{\text{обм}}$ – обменный коэффициент распределения ^{137}Cs между твердой фазой почвы и почвенным раствором, л/кг.

После соответствующих преобразований с использованием выражений (4)–(8) получаем:

$$A = \frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}}{[\text{K}^+]_{\text{в}}} \frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}}}, \quad (9)$$

где отношение $\frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}}{[\text{K}^+]_{\text{в}}}$ определяется физико-химическими процессами сорбции и десорбции ^{137}Cs в твердой фазе почвы и зависит от катионного

состава жидкой фазы почвы и $K_c(\text{Cs}^+ / \text{K}^+)$, а

отношение $\frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}}}$ определяет

равновесную долю ^{137}Cs в корневом обменном комплексе.

Выражение (9) можно упростить, пренебрегая содержанием $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}$ в почвенном растворе. Во-первых, содержание $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}$ в большинстве почв составляет менее 20% от содержания $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}$, а, во-вторых, селективность Ca^{2+} при обмене на корневом обменном комплексе растений в 2–3 раза выше, чем Mg^{2+} [10]:

$$A = \frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}}}. \quad (10)$$

Эффективность перехода ^{137}Cs из почвы в растение в значительной степени зависит от абсолютной концентрации K^+ в почвенном растворе. При низких концентрациях (<0,3 ммоль/л) калий сильно препятствует поступлению ^{137}Cs в растение. При концентрации K^+ выше 1 ммоль/л изменение его содержания в почвенном растворе уже незначительно влияет на переход ^{137}Cs в растение [10]. Полученное выражение (10) для расчета параметра биологической доступности ^{137}Cs применимо для любых концентраций K^+ (KCl) в почвенном растворе, которые не вызывают угнетения роста и развития растения.

Анализ выражения (9) показывает, что одним из способов снижения биологической доступности ^{137}Cs является внесение в почву химических веществ (хлористого калия и доломита), вызывающих изменение состава почвенного раствора и, следовательно, корневого питания растений. Другой способ – внесение в почву сорбентов, способных к необменной сорбции водорастворимой формы ^{137}Cs и одновременно повышающих селективную емкость (FES) почвы.

Сравнение с экспериментальными данными. Для экспериментальной проверки модели использовали набор данных (собственных и других авторов [2, 11]), полученных в ходе вегетационных опытов с дерново-подзолистыми почвами (песчаными и супесчаными) и одним и тем же растением (проростками ячменя) с использованием методики [2]. Для моделирования влияния калийных удобрений на снижение перехода ^{137}Cs из почвы в растение в возрастающих дозах от 20 до 100 мг/кг в почву вносился K^+ в виде растворов KCl . Применение KCl рассматривается в качестве основного способа реабилитации сельскохозяйственных почв, загрязненных радионуклидом ^{137}Cs [12].

Влияние калия на накопление ^{137}Cs проростками ячменя

Тип почвы	Количество K^+ , внесенного в почву, мг/кг	$\text{pH}_{\text{КСЛ}}$	Концентрация катионов в почвенном растворе, ммоль/л		Удельная активность ^{137}Cs , кБк/л	$\text{КН}(^{137}\text{Cs})$
			K^+	Ca^{2+}		
Дерново-подзолистая песчаная [2, 11]	0	5,8	0,03	3,50	0,98	2,20
	50	5,8	0,34	3,50	0,66	1,56
	100	5,7	1,84	6,90	0,82	1,12
Дерново-подзолистая супесчаная	0	5,5	0,09	4,02	0,68	1,42
	20	5,5	0,21	4,05	0,54	1,15
	50	5,5	0,30	4,08	0,51	0,88
	60	5,5	0,45	4,11	0,42	0,66
	80	5,4	1,91	8,51	0,60	0,82
	100	5,4	2,52	9,12	0,67	0,92

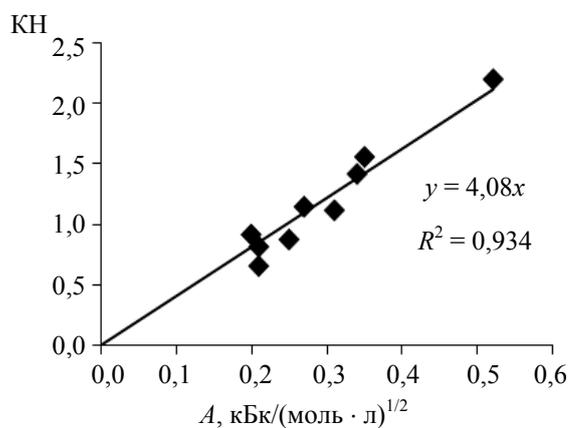
Как известно, ^{137}Cs не образует устойчивых комплексных соединений и находится в почвенном растворе в основном в виде катионов [13]. Изменение содержания ^{137}Cs в почвенном растворе обусловлено неселективной и селективной сорбцией данного радионуклида на глинистых минералах. Поступление дополнительных количеств калия в почвенный раствор инициирует процессы ионного обмена, приводящие к усилению перехода ^{137}Cs в раствор [14]. С другой стороны, если на селективных центрах FES сорбируется достаточное количество катионов K^+ , то это может вызвать коллапс минералов со слоистой структурой типа иллита [15], что приведет к фиксации ^{137}Cs в них и одновременно ^{137}Cs теряет способность к обмену на другие катионы (K^+ , NH_4^+).

В почвах с оптимальным содержанием калия слоистые минералы уже в значительной степени подверглись коллапсу. Поэтому влияние возрастающих концентраций K^+ на фиксацию ^{137}Cs выражено слабее и более значимой становится способность ионов K^+ конкурировать с ^{137}Cs за центры FES. Несмотря на то, что связь между ^{137}Cs и FES глинистых минералов достаточно прочная, избыток ионов K^+ в почве может ее разрушить [16].

В таблице приведены данные о влиянии калия на накопление ^{137}Cs проростками ячменя и основные характеристики почвенных растворов, выделенных по методике [2] из почв, используемых для расчета параметра биологической доступности (A) ^{137}Cs . Полученные результаты (таблица) показывают, что внесение K^+ в дозе 100 мг/кг в песчаную и супесчаную почву снижает переход ^{137}Cs из данных почв в растение примерно в 2 раза.

На рисунке представлена зависимость КН для проростков ячменя от параметра биологической доступности (A) для ^{137}Cs , рассчитанного согласно выражению (10).

Из рисунка видно, что с увеличением A наблюдается рост КН .



Зависимость коэффициента накопления ^{137}Cs для проростков ячменя от параметра биологической доступности

Коэффициент корреляции (R^2) для прямой, проходящей через начало координат, составляет 0,934. Уравнение линейной регрессии для проростков ячменя имеет следующий вид:

$$\text{КН} = 4,08A. \quad (11)$$

Коэффициент уравнения линейной регрессии определяет угол наклона прямой (рисунк), который зависит от биологических особенностей растения. Результаты сравнения экспериментальных и расчетных зависимостей показывают, что выражение (10) достаточно точно описывает переход ^{137}Cs из почвы в растение.

Закключение. Усовершенствована математическая модель, основанная на идентификации механизмов, управляющих физико-химическими и биологическими процессами, совокупность которых определяет переход ^{137}Cs из почвы в растение. Получено выражение для параметра биологической доступности ^{137}Cs в почве, являющегося комбинацией ключевых показателей почвенного раствора. Показано, что параметр биологической доступности, рассчитанный на основе показателей

почвенного раствора, линейно связан с коэффициентом накопления ^{137}Cs при переходе из почвы в растение.

Модель проверена с помощью набора экспериментальных данных, полученных в вегетационных опытах. На основании выполненной оценки влияния химического вещества (КСI) на переход ^{137}Cs из почвы в проростки ячменя установлено, что внесение K^+ в дозе 100 мг/кг в песчаную и супесчаную почву снижает переход ^{137}Cs из данных почв в растения примерно в 2 раза.

Выражение для параметра биологической доступности ^{137}Cs в почве позволяет выполнить прогноз коэффициентов накопления ^{137}Cs в растениях на основе показателей почвенного раствора (концентраций ^{137}Cs и Ca^{2+}) и оценить эффективность применения различных сорбентов, направленных на снижение перехода ^{137}Cs из почвы в растение. Достоинством данной модели является малое число показателей, которые имеют четко выраженный физический смысл и могут быть определены с помощью стандартных физико-химических методов.

Литература

1. Бакунов, Н. А. К вопросу о накоплении ^{137}Cs в растениях и специфике его поведения в почвах / Н. А. Бакунов // *Агрохимия*. – 1989. – № 5. – С. 94–99.
2. Влияние калия и кислотности на состояние ^{137}Cs в почвах и его накопление проростками ячменя в вегетационном опыте / В. С. Анисимов [и др.] // *Почвоведение*. – 2002. – № 11. – С. 1323–1332.
3. Дричко, В. Ф. Сорбционная модель поступления радионуклидов из почвы в растения / В. Ф. Дричко, В. В. Цветкова // *Почвоведение*. – 1990. – № 10. – С. 35–40.
4. Коноплев, А. В. Параметризация перехода ^{137}Cs из почвы в растения на основе ключевых почвенных характеристик / А. В. Коноплев, И. В. Коноплева // *Радиационная биология. Радиоэкология*. – 1999. – Т. 39, № 10. – С. 455–461.
5. Predicting soil to plant transfer of radiocaesium using soil characteristics / J. P. Absalom [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 33. – P. 1218–1223.
6. Prediction of cesium-134 and strontium-85 crop uptake based on soil properties / M. C. Roca [et al.] // *J. Environ. Quality*. – 1997. – Vol. 26, N 5. – P. 1354–1362.
7. Юдинцева, Е. В. Агрохимия радиоактивных изотопов стронция и цезия / Е. В. Юдинцева, И. В. Гулякин. – М.: Атомиздат, 1968. – 472 с.
8. Влияние концентрации аммония на скорость фиксации ^{137}Cs в суспензиях почв / А. А. Булгаков [и др.] // *Радиационная биология. Радиоэкология*. – 2002. – Т. 42, № 5. – С. 587–590.
9. Тихомиров, Ф. А. Влияние состава йодорганических соединений в почвенных растворах на доступность йода растениям / Ф. А. Тихомиров, Ф. И. Агапкина // *Вестн. Москов. ун-та. Сер. 17, Почвоведение*. – 1987. – № 5. – С. 18–22.
10. Метод оценки биологической доступности ^{137}Cs в лесных почвах / И. В. Коноплева [и др.] // *Радиационная биология. Радиоэкология*. – 2002. – Т. 42, № 2. – С. 204–210.
11. Влияние возрастающих концентраций K^+ и NH_4^+ на сорбцию радиоцезия дерново-подзолистой песчаной почвой и черноземом выщелоченным / С. В. Круглов [и др.] // *Почвоведение*. – 2005. – № 2. – С. 161–171.
12. Эффективность комплекса агроメリоративных мероприятий, направленных на снижение накопления ^{137}Cs в продукции растениеводства в зоне аварии на Чернобыльской АЭС (на территории России) / А. Н. Ратников [и др.] // *Агрохимия*. – 1992. – № 9. – С. 112–116.
13. Спиридонов, С. И. Моделирование поведения ^{137}Cs в системе почва – растения после применения мелиорантов / С. И. Спиридонов, С. В. Фесенко, Н. И. Санжарова // *Радиационная биология. Радиоэкология*. – 2001. – Т. 41, № 3. – С. 337–344.
14. Орлов, Д. С. Химия почв / Д. С. Орлов. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 376 с.
15. Sawhney, B. L. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review / B. L. Sawhney // *Clays and Clay Miner.* – 1972. – Vol. 20. – P. 93–100.
16. Availability of radiocaesium in soil: a new methodology / J. Wauters // *Sci. Total Environ.* – 1994. – Vol. 157. – P. 239–248.

Поступила 20.02.2013