

УДК 631.43: 669.018.674

Н. В. Сырчина, В. В. Григорьев

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОДВИЖНОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕННЫХ СИСТЕМАХ

Методом атомно-абсорбционной спектрометрии с помощью спектрофотометра ААС «СПЕКТР-5-4» изучено влияние различных мелиорантов-стабилизаторов (МС) на подвижность Cu, Cd, Zn, Pb в почвенных субстратах. Установлено, что внесение МС в образцы почвы не обеспечивает однозначного эффекта иммобилизации ТМ. К снижению подвижности всех изученных ТМ приводит внесение в почву молотой кремнистой опоки. Внесение в почву извести, лигнина, торфогеля, растворимых сульфидов и фосфатов снижает подвижность Cu, но в той или иной степени увеличивает подвижность Cd, Zn, Pb.

By atomic absorption spectrometry using spectrophotometer AAS "SPECTR-5-4" (AAC «СПЕКТР-5-4») the influence of different ameliorants-stabilizers (AS) on the mobility of Cu, Cd, Zn, Pb in soil substrates was studied. It was found that fertilization by AS the soil samples does not provide unequivocal effect of immobilization of heavy metals. Reducing of the mobility of all studied heavy metals is a result of soil application of powdered siliceous gaizes. Soil application of lime, lignin, turf gel, soluble sulfides and phosphates reduces the mobility of Cu, but in varying degrees, increase the mobility of Cd, Zn, Pb.

Ключевые слова: подвижность тяжелых металлов в почве, мелиоранты–стабилизаторы, биодоступность тяжелых металлов, иммобилизация тяжелых металлов.

Keywords: mobility of heavy metals in the soil, ameliorants-stabilizers, bioavailability of heavy metals, immobilization of heavy metals.

Степень загрязнения растениеводческой продукции токсичными элементами (ТЭ) во многом зависит от того, в какой форме находятся соответствующие

элементы в почвенном субстрате. Чем выше подвижность ТЭ (включая ТМ) в почвенных системах, тем более доступными могут быть эти элементы для растений. Для снижения биодоступности ТЭ используют приемы, способствующие иммобилизации поллютантов в форме малорастворимых соединений, малодиссоциирующих комплексов или прочных сорбент-сорбатных структур.

Минеральные элементы не подвергаются биологической деструкции. Ни один из практически применяемых приемов связывания токсичных элементов не может привести к эффективному удалению поллютантов из почвы. Загрязнение ТМ относится к необратимым видам деградации почв. Поскольку эффективных и экономически приемлемых технологий удаления ТМ из загрязненных земель сельскохозяйственного назначения о сих пор не существует, практическое значение получили технологии связывания ТМ в неподступные для растений формы. Прочная фиксация ТЭ в почвенной матрице снижает опасность их передачи по цепи почва – растение – животное – пищевой продукт. Поиск экологически безопасных и экономически обоснованных приемов иммобилизации ТМ в почвах представляет большой практический интерес [1].

К снижению подвижности ТМ может привести внесение в почву химических мелиорантов, природных и синтетических сорбентов, соответствующих микробиологических препаратов, а также технологии фиторекультивации [3;5]. В отечественной агрохимии наиболее широкое практическое применение находят способы детоксикации почв, основанные на использовании известковых материалов, органических удобрений, природных сорбентов (цеолиты, глаукониты, опоки и т.п.). В зарубежной практике внимание исследователей сосредоточено на обосновании и продвижении технологий иммобилизации ТМ более широким спектром мелиорантов-стабилизаторов (МС), в число которых включают не только известковые материалы и традиционные агросорбенты, но и фосфаты, сульфиды, оксиды, гидроксиды и др. [10;7;9]. Такой подход вполне обоснован, поскольку различные мелиоранты обладают разной иммобилизующей способностью по отношению к тем или иным ТМ. Интерес представляют работы,

направленные на создание эффективных СМ за счет привития хелатной составляющей на натуральные или синтетические сорбенты [8]. Однако следует учитывать, что создание и внедрение в практику новых, не существующих в природе, МС может привести не только к решению существующих проблем, но и к появлению новых, поскольку внесение МС в почву вызывает глубокие изменения состояния почвенной матрицы.

Большое практическое значение исследований в области снижения биодоступности ТЭ, загрязняющих почвы и чрезвычайная сложность химического состава и внутренней организации почвы, как объекта исследования, обуславливает необходимость решения широкого спектра задач, включая задачи методического уровня. До настоящего времени не выработано единого подхода к определению надежных критериев биодоступности поллютантов. Возникают серьезные проблемы при определении условий подвижности, а также механизмов и форм связывания ТМ в почвах. Оценка и сопоставление результатов, полученных различными методами, часто вызывает серьезные проблемы и затруднения. Недостаток данных, позволяющих прогнозировать изменение состояния ТМ в почвенной матрице под воздействием различных агрохимических препаратов и материалов, может привести к непредсказуемым экологическим последствиям. Все это обуславливает необходимость проведения дальнейших исследований по оценке влияния различных средств и материалов на подвижность ТМ в почвах.

Цель исследования: провести сравнительную оценку влияния различных МС на подвижность ТМ в почвенном субстрате. Оценить эффективность применения этих материалов для химической рекультивации загрязненных почв.

Для выполнения исследований в качестве МС были использованы следующие материалы:

– кремнистая опока Каменноярского месторождения Астраханской области (натуральный пористый сорбент, обладающий способностью связывать катионы ТМ за счет поверхностных силанольных и силоксановых групп);

– лигнин, отход производства Кировского БХЗ (органический сорбент, связывающий ТМ преимущественно за счет карбоксильных и гидроксильных групп полисахаридных полимеров);

– торфогель (источник гуминовых веществ, связывающий ТМ в прочные комплексы преимущественно за счет карбоксильных и фенольных групп);

– гидрофосфат натрия (связывание ТМ в малорастворимые фосфаты);

– гидроксид кальция (переход ТМ в малорастворимые формы за счет повышения рН).

– сульфид натрия (связывание ТМ в малорастворимые сульфиды).

Образцы почвенного субстрата готовились следующим образом: отобранный с глубины 5–15 агрозем просеивался через сито с размером ячеек 2х2 мм. В подготовленный субстрат вносился раствор, содержащий нитраты Zn, Cd, Cu, Pb из расчета 250 мг каждой соли на 1 кг воздушно сухого почвенного субстрата. Субстрат с добавкой солей перемешивался с помощью роторного смесителя, увлажнялся до 70%, вновь перемешивался и выдерживался в термостатируемых условиях в течение 48 часов при температуре 25°C.

Общие агрохимические характеристики отобранного для выполнения исследований агрозема представлены в таблице 1.

Таблица 1

Агрохимические характеристики агрозема

Показатели, размерность	Значение	Метод анализа
рН _{сол.} , ед. рН	4,5±0,1	ГОСТ 26483-85
P ₂ O ₅ (подв.), мг/кг	1260,0±63,0	ГОСТ 54650-2011
K ₂ O (подв.), мг/кг	176±37	ГОСТ 54650-2011
Нитраты, мг/кг	14,7±1,2	ГОСТ 26489-85
Орг. в-во, %	5,8±0,5	ГОСТ 26213-91
Гумус, %	4,4±0,5	ГОСТ 26213-91(метод И.В. Тюрина в модификации ЦИНАО)
Гранулометрический состав	Легкий суглинок	ГОСТ 12536-2014

Субстрат с добавкой солей ТМ делился на отдельные образцы, в каждый из которых вносился один из мелиорантов–стабилизаторов (табл. 2). Каждый образец перемешивался с помощью роторного смесителя и помещался в пластиковый контейнер, в котором выдерживался в открытом состоянии 48 часов при температуре 25°C. Затем из каждого контейнера отбирались пробы субстрата, высушивались до воздушно сухого состояния и использовались для приготовления вытяжки. Содержание ТМ определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре ААС «СПЕКТР-5-4», согласно ФР.1.31.2012.13573. Результаты анализа подвергались статистической обработке по общепринятым формулам в программе «Microsoft Excel». Полученные в ходе эксперимента результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

**Содержание ТМ в почвенном субстрате с добавками
мелиорантов–стабилизаторов**

Состав образца	Содержание ТМ, мг/кг			
	Zn	Pb	Cd	Cu
	Валовое содержание ТМ, мг/кг			
Субстрат без добавок ТМ и без добавок мелиорантов–стабилизаторов	84±28	7,9±1,7	0,11±0,03	9,9±2,3
Субстрат с добавкой ТМ (0,25 г/кг) и без добавок мелиорантов	320±106	240±50	250±63	248±57
	Содержание подвижных форм ТМ, мг/кг			
Субстрат без мелиорантов–стабилизаторов	95±31	5,8±1,2	10,6±2,7	1,9±0,4
Субстрат + опока (гранулы 1...0,25 мм), 5,0 г/кг	79±26	5,5±1,2	6,0±1,5	0,47±0,13
Субстрат + известь (Са(ОН) х.ч.), 5,0 г/кг	118±39	7,8±1,6	15,1±3,8	1,34±0,31
Субстрат + торфогель, 1,0 г/кг (в пересчете на сухое вещество)	108±36	7,4±1,5	15,8±3,9	0,86±0,19
Субстрат + лигнин, 1,0 г/кг	102±34	8,0±1,7	15,8±3,9	0,86±0,19
Субстрат + сульфид натрия, 0,05г/кг	99±33	6,3±1,3	15,8±3,9	1,01±0,23
Субстрат + гидрофосфат натрия, 0,05г/кг	97±32	6,0±1,3	14,2±3,6	0,92±0,21

Полученные результаты показывают, что внесение нитратов ТМ в почву приводит к быстрому переходу соответствующих катионов из почвенных растворов в связанное состояние (табл.2). Наиболее существенно снижается подвижность катионов Cu^{2+} . Уже через двое суток после внесения в субстрат раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в подвижной форме остается менее 1% меди. Заметно уменьшается содержание подвижных форм свинца (до 2,5%) и кадмия (до 4,2%). Содержание подвижных форм цинка находится на самом высоком уровне и достигает 30%. Интенсивный переход катионов меди в связанное состояние может быть обусловлен способностью этого металла давать ряд малорастворимых соединений с почвенными анионами (карбонатами, фосфатами, сульфатами, сульфидами), а также образовывать устойчивые комплексы с гуминовыми веществами [2, 6].

Внесение в субстрат МС приводит к существенному изменению подвижность ТМ, причем только в случае использования сорбента (кремнистой опоки) уменьшается подвижности всех ТМ. Существеннее всего снижается содержание подвижных форм меди (в 4 раза). Содержание подвижных форм Cd уменьшается на 40%. Подвижность Zn и особенно Pb уменьшается весьма незначительно.

Дробленая опока оказывает влияние не только на содержание подвижных форм ТМ в почвенном субстрате, но и затрудняет извлечение кислоторастворимых форм. Прочная сорбция ТМ тонкопористой структурой кремнистой опоки обуславливает получение заниженных результатов химического анализа по ФР.1.31.2012.13573. Согласно полученным в ходе исследований данным, валовое (точнее, извлекаемое горячей азотной кислотой) содержание Zn в почвенном субстрате, не содержащем опоки, составляет 320 мг/кг, а в субстрате с добавкой опоки – 210 мг/кг ($\Delta X = 70$).

Все остальные мелиоранты–стабилизаторы, включая известь, способствуют снижению подвижности Cu и увеличению содержания подвижных форм других ТМ. Увеличение подвижности Zn, Cd, Pb в присутствии извести может

быть обусловлено процессами образования устойчивых комплексов этих катионов с гуминовыми веществами (фульвокислотами), содержащимися в почвенном субстрате, и переходом этих комплексов в более растворимую форму при повышенных значениях pH [4]. В отличие от других ТМ, константа диссоциации $\text{Cu}(\text{OH})_2$ имеет самое низкое значение (ниже соответствующих констант других катионов на 2-4 порядка), что способствует смещению равновесия «гидроксид \leftrightarrow гуминовый комплекс» влево, т. е. катионы Cu^{2+} в присутствии извести остаются в связанном состоянии.

Внесение в почву лигнина и торфогеля (источники различных гуминовых веществ) также приводит к увеличению подвижности Zn, Cd, Pb и снижению подвижности Cu. Возможно, это обусловлено тем, что медь иммобилизуется малорастворимыми гуминовыми кислотами, в то время как остальные катионы образуют более растворимые комплексы с фульвокислотами.

Добавка в почву сульфидов и фосфатов приводит к незначительным изменениям подвижности ТМ.

Выводы: Выполненные исследования показывают, что к эффективной иммобилизации ТМ в почвенных системах приводит только использование соответствующих сорбентов. Внесение в почвы химических мелиорантов и источников гуминовых веществ не обеспечивает однозначного иммобилизующего эффекта. Прогнозирование возможных последствий от внесения в почвы различных агрохимических материалов представляет чрезвычайно трудную задачу, что обусловлено большой сложностью почвенной матрицы и недостаточной изученностью механизмов мобилизации и иммобилизации ТМ под влиянием различных факторов. Организация систематических исследований, направленных на выявление влияния различных агрохимических материалов и препаратов на состояние ТМ в почвах, имеет большое практическое значение.

Список литературы

1. Дубовик В. А. Приемы и механизм снижения загрязнения почв // Садоводство и виноградарство. 2011. № 6. С. 11–12.
2. Дубина А. А., Цветкова Н. Н. Уровень содержания и особенности распределения меди в почвах лесных биогеоценозов Присамарского стационара // Вісник Дніпропетровського університету. Біологія, екологія. 2009. № 17. С. 57–64.
3. Ларионов Г. А. Система мероприятий по снижению содержания тяжелых металлов в цепи: почва-растение-животное-продукция: дис. ... д-ра биол. наук. Чебоксары, 2005. 338 с.
4. Маркина Е. О., Григорьев В. В., Сырчина Н. В. Влияние различных добавок на подвижность тяжелых металлов в почвах // Экология родного края: проблемы и пути решения: сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. 2016. С. 87–90.
5. Минкина Т. М. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов: дис. ... д-ра биол. наук. Ростов н/Д, 2008. 483 с.
6. Семенов А. А. Влияние гуминовых кислот на устойчивость растений и микроорганизмов к воздействию тяжелых металлов: дис. ... канд. биол. наук. М., 2009. 132 с.
7. Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T., Kirkham M. B., Scheckel K. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils--to mobilize or to immobilize? // J Hazard Mater. 2014 Feb 15;266:141-66. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.018. Epub 2013 Dec. 21.
8. Brown, Loren C. "Immobilization of Heavy Metals in Contaminated Soils and Sludge Using Organoclay" (2013). Electronic Theses and Dissertations. P. 1178.
9. Mohammad Jamal Khan, Muhammad Tahir Azeem , Muhammad Tariq Jan and Sajida Perveen. Effect of amendments on chemical immobilization of heavy metals in sugar mill contaminated soils // Soil Environ. 31(1): 55-66, 2012.
10. Querol X., Alastuey A., Moreno N., Alvarez-Ayuso E., García-Sánchez A., Cama J., Ayora C., Simón M. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash // Chemosphere. 2006 Jan;62(2):171-80. Epub 2005 Jul 21.

ГРИГОРЬЕВ Владимир Вячеславович – аспирант, кафедра экологии и природопользования, институт химии и экологии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

GRIGORIEV Vladimir Vyacheslavovich – postgraduate student, Department of ecology and environmental sciences, Institute of chemistry and ecology, Vyatka State University. 36 Moskovskaya str., 610000, Kirov.

E-mail: rastafury@mail.ru

СЫРЧИНА Надежда Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и методики обучения химии, Вятский государственный университет. 610000, г. Киров, ул. Московская, 36.

SYRCHINA Nadezhda Viktorovna – candidate of chemical sciences, associate professor of the Department of fundamental chemistry and methods of teaching chemistry, Vyatka State University. 36 Moskovskaya str., 610000, Kirov.

E-mail: nvms1956@mail.ru