

Реадсорбция тяжелых металлов при определении их подвижных форм в черноземе обыкновенном

Н.В. Громакова, Т.М. Минкина

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Аннотация: Условия экстракции существенно влияют на результаты определений содержания подвижных форм тяжелых металлов в черноземной почве. Вытяжка, используемая в практике агрохимических служб не извлекает весь запас подвижных элементов в почве.

Ключевые слова: почва, вытяжка, буфер, переосаждение, тяжелые металлы, цинк, медь, свинец, экстракция.

Введение

Почвенно-геохимический мониторинг содержания подвижных форм тяжелых металлов (ТМ) - один из важнейших показателей, характеризующий потенциальную опасность накопления их в почвах и вероятность включения в трофические цепи [1-3]. Для определения подвижных форм ТМ в почве используют различные вытяжки, отличающиеся экстрагирующей способностью [4-6]. В практике агрохимических служб для определения содержания подвижных форм ТМ в почве используется ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 (ААБ). Степень извлечения ТМ из почвы с помощью ААБ определяется не столько прочностью связи ТМ с почвенными компонентами, сколько устойчивостью образующихся соединений ТМ с компонентами экстрагирующего раствора. Одним из факторов, определяющим степень экстрагируемости ТМ вытяжкой из почвы является пробоподготовка [7-9].

Целью исследований являлась оценка условий экстракции ацетатно-аммонийной вытяжки и их влияние на результаты определений содержания ТМ в черноземной почве.

Объекты и методы

Объектом исследований являлся чернозем обыкновенный тяжелосуглинистый на лессовидных суглинках. Агрохимические показатели

исследуемой почвы: содержание гумуса - 6,6 %; pH - 7,2; CaCO₃ - 0,1%; ЕКО - 371 смоль (+)кг⁻; Ca²⁺ - 310 смоль (+)кг⁻; Mg²⁺ - 45 смоль (+)кг⁻; Na⁺ - 1 смоль (+)кг⁻; K_{обм} - 228 мг/кг; P₂O₅ - 16 мг/кг.

Для лабораторного эксперимента были использованы образцы чернозема обыкновенного с разным уровнем содержания Zn, Cu и Pb:

- 1) Почва с фоновым содержанием ТМ
- 2) Zn 300 мг/кг + Cu 300 мг/кг + Pb 300 мг/кг

Доза внесения металлов соответствовала реально встречающемуся уровню загрязнения почв данными металлами. Металлы вносились совместно, так как в основном загрязнение почв полиметалльно по составу. Для создания модели загрязненной ТМ 1 кг сухой почвы перемешивали с ацетатами Zn, Cu и Pb. Далее загрязненная и фоновая почвы компостировали в течение 3 месяцев, поливали порционно, не допуская ее высыхания.

Экстрагирующую способность ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,8 оценивали в статических и динамических. Методика исследований в статических условиях соответствовала методу определения, используемого в практике агрохимических служб [10]: к 10 г почвы приливали 100 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,8 и после суточного настаивания вытяжку фильтровали. Затем почву смывали с фильтра 100 мл буфера, настаивали сутки и снова фильтровали. Подобная обработка повторялась 12 раз. Десорбция ТМ в динамических условиях изучалась путем непрерывной двенадцатикратной порционной обработки почвы ацетатно-аммонийным буфером на фильтре «белая лента», при соблюдении соотношения почва: раствор - 1:10. В полученных экстрактах определяли содержание подвижных форм Zn, Cu и Pb. Определение количественного содержания Zn, Cu и Pb в вытяжках проводилось на атомно-абсорбционном спектрофотометре в пламени ацетилен-воздух.

Результаты и обсуждение

В статических условиях экстракции первая вытяжка извлекла наибольшее количество Zn, Cu и Pb из почвы с фоновым содержанием элементов (табл. 1). Количество извлеченных Zn и Cu соответствует уровню низкой обеспеченности почвы.

Таблица № 1

Десорбция из незагрязненного чернозема обыкновенного, мг/кг

№ вытяжк и	ФОНОВЫЙ ОБРАЗЕЦ					
	статические условия			динамические условия		
	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb
1	1,0±0,03	0,2±0,01	0,4±0,02	1,5±0,1	0,3±0,01	0,5±0,02
2	0,6±0,04	0,2±0,01	0,2±0,01	0,5±0,01	0,3±0,02	0,3±0,02
3	0,7±0,05	0,1±0,01	0,1±0,01	0,5±0,03	0,2±0,01	0,2±0,01
4	0,2±0,01	0,1±0,01	0,2±0,01	0,2±0,01	0,2±0,01	0,2±0,02
5	0,1±0,01	0,1±0,01	0,2±0,01	0,5±0,04	0,2±0,01	0,2±0,01
6	0,3±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	0,4±0,03	0,2±0,01	0,1±0,01
7	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	0,3±0,02	0,1±0,01	0,2±0,01
8	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	0,3±0,01	0,1±0,01	0,1±0,02
9	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	0,3±0,02	0,2±0,01	0,1±0,01
10	0,1±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01	0,4±0,03	0,1±0,01	0,1±0,01
11	0,1±0,01	0	0,1±0,01	0,4±0,02	0,1±0,01	0,1±0,01
12	0,1±0,01	0	0,1±0,01	0,3±0,01	0,1±0,01	0,1±0,01
Сумма	3,5	1,2	1,8	5,6	2,1	2,2
*	1,2	0,4	1,4	1,8	0,7	1,7
**	4,1	2,5	6,1	6,6	4,0	6,8

* извлечение ТМ первой вытяжкой относительно вала, %

** суммарное извлечение ТМ относительно вала, %

Содержание Pb в первой вытяжке также было максимальным и не превышало предельно-допустимых концентраций (ПДК). В последующих экстракциях количество извлеченных металлов снижается. На последних

этапах экстракции были извлечены примерно равные количества исследуемых элементов. Вероятно, на первых экстракциях вытесняются преимущественно адсорбированные соединения элементов, а последние растворяют наиболее труднорастворимые формы.

В динамических условиях ацетатно-аммонийная вытяжка извлекла больше Zn, Cu и Pb, чем в статических, как в первой экстракции, так и суммарно за двенадцать последовательных экстракций. В статических условиях, вероятно, происходящие процессы переосаждения растворенных

Таблица № 2

Десорбция ТМ из чернозема обыкновенного
с полиметальным загрязнением, мг/кг

№ вытяжки	Доза внесения 300 мг/кг					
	статические условия			динамические условия		
	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb
1	23,7±1,2	13,7±1,1	16,4±1,2	26,2±1,2	14,9±1,0	17,1±1,1
2	9,2±0,7	3,4±0,2	4,2±0,3	10,1±0,8	3,9±0,2	5,8±0,6
3	8,8±0,6	2,2±0,1	3,8±0,2	9,7±0,8	4,4±0,5	5,2±0,4
4	8,1±0,5	1,9±0,1	3,4±0,2	8,9±0,7	2,1±0,1	4,4±0,2
5	8,1±0,6	1,9±0,1	3,2±0,2	7,8±0,5	2,1±0,1	3,2±0,2
6	7,4±0,5	1,7±0,1	2,1±0,1	7,2±0,5	2,1±0,1	2,6±0,1
7	6,1±0,3	1,8±0,1	1,4±0,1	6,5±0,4	2,3±0,1	2,2±0,1
8	4,4±0,2	1,8±0,1	1,2±0,1	4,7±0,3	2,4±0,1	1,9±0,1
9	4,1±0,2	1,6±0,1	1,1±0,1	4,4±0,2	2,6±0,2	1,6±0,1
10	3,0±0,1	1,7±0,1	0,9±0,1	3,1±0,2	2,7±0,1	1,4±0,1
11	2,3±0,1	1,7±0,1	1,1±0,1	2,7±0,1	2,7±0,1	1,2±0,1
12	2,1±0,1	1,2±0,1	0,8±0,1	2,4±0,1	2,9±0,1	1,4±0,1
ИТОГО	87,3	34,6	39,6	93,7	45,1	48,0
*	6,2	4,0	4,8	6,8	4,3	5,0
**	22,7	10,0	11,7	24,3	13,1	14,2

* извлечение ТМ первой вытяжкой относительно вала, %

** суммарное извлечение ТМ относительно вала, %

металлов на поверхности почвенных частиц снижают экстрагирующую способность ацетатно-аммонийной вытяжки. Степень экстрагируемости ТМ ацетатно-аммонийной вытяжкой из почвы контрольного образца в данном опыте можно представить в ряд: $Zn > Pb > Cu$.

При исследовании загрязненной почвы в статических условиях первая вытяжка также извлекла большее количество элементов (табл. 2).

В первой вытяжке были обнаружены количества Zn и Pb , превышающие ПДК. Для Cu превышение ПДК было отмечено в первой и второй вытяжке. В динамических условиях избыточные количества Zn и Pb были обнаружены также в первой вытяжке, однако результаты определений здесь количественно превышали результативность в статических условиях. Для Cu превышение ПДК было отмечено на протяжении трех последовательных экстракций в динамических условиях. В условиях загрязнения почвы Zn , Cu и Pb в динамических условиях было отмечено количественное превышение извлечения для всех исследуемых металлов. С увеличением общего содержания металлов в почве увеличилось количество извлекаемых металлов относительно их общего содержания, а по степени экстрагируемости металлов следует отметить ту же тенденцию, что и на фоновой почве.

Выводы

1. Проведенный лабораторный эксперимент показал, что в статических условиях ацетатно-аммонийная вытяжка не извлекает весь запас подвижных элементов.

2. В динамических условиях экстракции ТМ из почвы, когда устраняются процессы переосаждения металлов, извлекается значительно большее количество подвижных форм элементов.

3. Степень экстрагируемости металлов ацетатно-аммонийной вытяжкой как из почвы с фоновым содержанием, так и высоким уровнем содержания ТМ, можно представить в ряд: $Zn > Pb > Cu$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 16-14-10217

Литература

1. Бауэр Т.В., Минкина Т.М., Манджиева С.С., Чаплыгин В.А., Невидомская Д.Г., Сушкова С.Н., Бакоев С.Ю. Фоновое содержание и состав соединений цинка, меди и свинца в черноземе обыкновенном естественных ландшафтов Ростовской области // Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации. 2015. № 4(20). С. 186–199.

2. Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Манджиева С.С., Назаренко О.Г., Сушкова С.Н., Чаплыгин В.А. Закономерности процесса трансформации цинка в черноземе обыкновенном в присутствии различных анионов // Инженерный Вестник Дона. 2013. № 3. URL: indon.ru/magazine/archive/n3y2013/1793

3. Мазанко М.С., Денисова Т.В., Колесников С.И., Вернигорова Н.А., Чернокалова Е.В., Никитенко К.А., Бубнова А.А. Устойчивость чернозема обыкновенного к сочетанному загрязнению свинцом и электромагнитным полем // Инженерный Вестник Дона. 2013. № 3. URL: indon.ru/magazine/archive/n3y2013/1793

4. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М. МГУ, 1998. 272 с.

5. Minkina T.M., Motuzova G.V., Nazarenko O.G. Interaction of heavy metals with organic matter of chernozem in model experiments // Journal of Soil Science and Plant Nutrition. ISMOM 2008. V.8 (3). 2008. pp.160-161.

6. Angelovičová L., Fazekašová D. Contamination of the Soil and Water Environment by Heavy Metals in the Former Mining Area of Rudňany (Slovakia) // Soil & Water Res. 2014. № 9(1). pp. 18–24.

7. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах - проблемы и методы изучения. Почвоведение. 2002. № 6. С. 682-692

8. Ермаков А.А., Карпова Е.А., Шохин В.А., Парубец Ю.С. Сравнение альтернативных вариантов подготовки почвенных проб для оценки обеспеченности почв микроэлементами // Проблемы агрохимии и экологии. 2012. № 3. С. 52-55.

9. Фатеев А.И., Самохвалова В.Л. Формы соединений тяжелых металлов почвенной системы как критерии ее экологического состояния // Всерос. конф. «Устойчивость почв к естественным и антропогенным воздействиям». М., 2002. С. 29.

10. Методические указания по определению тяжелых металлов в кормах и растениях и их подвижных соединений в почвах. - М.: ЦИНАО, 1993. 26 с.

References

1. Baujer T.V., Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Chaplygin V.A., Nevidomskaja D.G., Sushkova S.N., Bakoev S.Ju. Nauchnyj zhurnal Rossijskogo NII problem melioracii. 2015. № 4(20). pp. 186–199.

2. Minkina T.M., Baujer T.V., Mandzhieva S.S., Nazarenko O.G., Sushkova S.N., Chaplygin V.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013. № 3. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2013/1793

3. Mazanko M.S., Denisova T.V., Kolesnikov S.I., Vernigorova N.A., Chernokalova E.V., Nikitenko K.A., Bubnova A.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus). 2013, № 3. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n3y2013/1793

4. Vorob'eva L.A. Himicheskij analiz pochv [Chemical analysis of soil]. M. MGU, 1998. 272 p.

5. Minkina T., Motuzova G.V., Nazarenko O.G. Journal of Soil Science and Plant Nutrition. ISMOM 2008. V.8 (3). 2008. pp.160-161



6. Angelovičová L., Fazekašová D. Soil & Water Res. 2014. № 9(1). pp. 18-24.
7. Ladonin D. V. Soedinenija tjazhelyh metallov v pochvah - problemy i metody izuchenija. Pochvovedenie. 2002. № 6. pp. 682-692
8. Ermakov A.A., Karpova E.A., Shohin V.A., Parubec Ju.S. Problemy agrohimii i jekologii. 2012. № 3. pp. 52-55.
9. Fateev A.I., Samohvalova V.L. Formy soedinenij tjazhelyh metallov pochvennoj sistemy kak kriterii ee jekologičeskogo sostojanija. Vseros. konf. «Ustojčivost' pochv k estestvennym i antropogennym vozdej-stvijam»: trudy (All-Russian Conference «The stability of soils to natural and anthropogenic influences»). Moscow, 2002. pp. 29.
10. Metodicheskie ukazanija po opredeleniju tjazhelyh metallov v kormah i rastenijah i ih podviznyh soedinenij v pochvah [Guidelines for determination of heavy metals in feed and plants and their mobile compounds in the soil]. M.: CINAO, 1993. 26 p.