

Колчанова К.А., Барсова Н.Ю., Степанов А.А., Мотузова Г.В., Карпунин М.М., Киселева В.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, РФ;
kolchanovakseniia@yandex.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА «ЭКСТРА» НА ПОЧВЕ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ МЕДЬЮ: ПЛЮСЫ И МИНУСЫ

Цель настоящего исследования: оценить возможность применения гуминового препарата «ЭКСТРА» для ремедиации почв, загрязненных медью. Для этого были проведены модельные полевой и лабораторный опыты с внесением сульфата меди и гуминового препарата. Исследовалось состояние меди и органического вещества в твердой и жидкой фазе почв. С одной стороны внесение гуминового препарата увеличивает содержание меди, связанной с органическими твердофазными веществами, резко снижает активность меди в жидкой фазе почвы. С другой стороны, внесение гуминового препарата увеличивает содержание водорастворимой меди и усиливает миграцию её по профилю.

The aim of this work was to assess the suitability of the humic preparation Extra for the remediation of copper-contaminated soils. A model field and laboratory experiment with the addition of copper sulfate and humic preparation were performed. The status of copper and organic matter were determined in the soil solid and liquid phase. On the one hand, the addition of humic preparation increases the copper content bound to solid-phase organic substances, abruptly reduces the activity of copper in the soil liquid phase. On the other hand, the addition of humic preparation increases the content of water-soluble copper and accelerate the migration of metals through the soil profile.

Ключевые слова: почвы, гуминовые препараты, медь.

Keywords: soil, humic preparation, copper.

Введение

Гуминовые препараты рекомендуют для детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами. Анализ литературы по влиянию гуминовых препаратов на состояние металлов в загрязненных ими почвах дал противоречивые результаты. Действие их зависит от вида препарата, дозы внесения, уровня загрязнения, свойств почв. При одних условиях наблюдается иммобилизация: уменьшение миграционной способности [1], снижение токсичности металлов [2; 3]. При других условиях - мобилизация, увеличение миграционной способности [4; 5].

Целью данной работы было оценить действие гуминового препарата «Экстра» на поглощение и миграцию меди в почве.

Объекты и методы

Полевой модельный опыт был проведен в открытых 10-ти литровых пластиковых сосудах, в которых был создан профиль искусственной почвы.

Верхний слой - органоминеральный горизонт - представлял из себя смесь песка (рН 7.4), торфа (5.50) и легкого суглинка (рН 5.30), взятых в соотношении 1:1:1 по объёму. Под ним располагался слой из легкого суглинка (рН 5.30). Ниже лежал дренаж из гравия. На самом дне сосудов располагались трубки с отводом просочившейся влаги в канистры для сбора лизиметрических вод.

Опыты были заложены в трех вариантах в двукратной повторности:

1 и 2 — контрольный вариант

3 и 4 — Вариант с добавлением только меди

5 и 6 — Вариант с добавлением меди и гуминового препарата.

Медь вносили при закладке опыта в форме $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ в сухом растертом состоянии в верхний слой. Гуминовый препарат был внесен в жидком виде путем опрыскивания субстрата с поверхности. Сосуды выдерживались под открытым небом с июля по октябрь с дополнительной имитацией осадков, ввиду сухого лета и осени. Было собрано две порции лизиметрических вод.

В твердой и жидкой фазе почв опыта были определены кислотно-основные показатели, содержание и качество органического вещества. В почве определено общее содержание меди разложением в микроволновой печи с концентрированной HNO_3 и H_2O_2 ; содержание меди в вытяжке 1 н HNO_3 и в водной вытяжке, а также проведено последовательное фракционирование меди тремя вытяжками 1 М MgCl_2 , ААБ рН 4.8, 1 % ЭДТА рН 4.7. Активность меди в водных вытяжках и лизиметрических водах измеряли с помощью ион-селективного электрода.

С образцами, взятыми для конструирования почвы, был проведен лабораторный опыт: образцы инкубировались 7 дней с водой (контроль), ГП «ЭКСТРА» и раствором K_2HPO_4 . После высушивания в почве были определены актуальная кислотность и стандартная ЕКО (емкость катионного обмена), затем навески почвы приводились в равновесие с раствором нитрата меди с концентрацией Cu 50 мг/л. В равновесном растворе были определены: рН, содержание меди, содержание и молекулярно-массовые распределения (ММР) органического вещества.

Результаты и выводы

Гуминовый препарат «Экстра» представляет жидкий концентрированный раствор гумата калия с рН 7,16. Массовая доля органического вещества ~ 5,5 %. В препарате 80 % органического углерода приходится на углерод гуминовых кислот. Амфифильное распределение препарата на 54 % представлено гидрофильной фракцией. В ГП обнаружено высокое содержание фосфатов (46 г/л).

В почвах полевого опыта после 3 месяцев инкубации установились значения рН ниже 7.00. Внесение меди вызывает существенное подкисление среды. Внесение нейтрального гуминового препарата смягчает это действие. Такая же закономерность наблюдается для нижнего слоя.

Содержание углерода органических веществ (Сорг) в почве контрольного варианта верхнего слоя составляет 4,15 %, в варианте опыта с внесением меди – 4,32 %. В вариантах опыта с внесением гуминового препарата Сорг увеличивается до 4,88 % за счет добавления углерода с препаратом. В нижнем слое органического вещества содержится всего около 1,6 %, и статистически значимой разницы между вариантами опыта нет.

Большая часть внесенной меди остается в верхнем слое почвы. В кислотную вытяжку из него переходит в среднем 84 % от внесенной меди. Среднее содержание меди составляет 1037 мг/кг, что более чем в 200 раз выше, чем в контрольном варианте. Внесение гуминового препарата усиливает миграцию металла по профилю почвы. Количество меди в нижнем слое 5 и 6 сосудов в 1.8 раза выше, чем в этом слое почвы 3 и 4 сосудов.

Сумма меди в трех вытяжках при последовательном фракционировании для верхнего слоя составляет от 88–96 % от общего содержания меди. Для варианта, с внесением только меди, на обменную форму, извлекаемую хлоридом магния, приходится всего около 4 % внесенного металла. В вытяжку ААБ с рН 4,8 выходит в 10 раз больше меди. Ещё больше ее переходит в вытяжку ЭДТА, примерно половина всей суммы. И ещё больше в последнюю вытяжку переходит меди в варианте с внесением гуминового препарата, как в абсолютных величинах, так и в процентном отношении.

Содержание кислоторастворимой меди в нижнем горизонте на порядок меньше, чем в верхнем; в него попадает всего 8–11 % от внесенного количества металла. И заметного изменения между соотношениями фракций меди при внесении ГП не наблюдается.

Общее количество меди, вынесенной в лизиметрические воды, составило всего 0,1 % для «медных» вариантов, и в 3 раза больше для вариантов с внесением гуминового препарата. Внесение меди подкисляет лизиметрические воды, а дополнительное внесение ГП смягчает это действие. В варианте с внесением гуминового препарата содержание ВОВ в 9 раз выше чем в «медном» варианте для первой порции лизиметрических вод, что и способствует удерживанию меди в растворе. Со временем содержание углерода в лизиметрических водах уменьшается в варианте с внесением ГП, и процесс выноса меди замедляется.

Качественно органическое вещество водных вытяжек и лизиметрических вод представлено двумя группами фракций - гидрофильной (ГФЛ) и гидрофобной (ГФБ), причем на долю ГФЛ - фракции приходится примерно 80 %. Внесение в почву гуминового препарата увеличивает содержание обеих фракций. Данные по лизиметрическим водам и водным вытяжкам показывают, что гидрофобная фракция сорбируется почвой, в лизиметрических водах ее остается <6 %. Медь мигрирует за пределы почвенного профиля, в основном, с гидрофильной фракцией водорастворимого органического вещества.

Лабораторный опыт показал, что внесение ГП увеличивает ЕКО в органоминеральной смеси на 16%, а в минеральном горизонте на 33 %. Влияние ГП на состояние меди оказалось аналогичным полевому опыту. Содержание меди в жидкой фазе органоминеральной смеси при внесении ГП возрастает в 4 раза, и содержание ВОВ увеличивается в 3 раза. Влияние гидрофосфата калия сопоставимо с влиянием ГП. K_2HPO_4 усиливает эффект мобилизации меди в данном случае так как экстрагирует органическое вещество из почвы в раствор. ММР ВОВ для вариантов с внесением ГП и K_2HPO_4 не идентичны. По видимому, при внесении ГП прибавка ВОВ осуществляется как за счет внесения гумата калия, так и за счет органического вещества, экстрагируемого из самой почвы гидрофосфатом калия, добавленным производителем в препарат «ЭКСТРА».

Внесение гуминового препарата «ЭКСТРА» увеличивает в почве содержание углерода, ЕКО, смягчает подкисление, вызванное внесением сульфата меди, увеличивает фракцию меди, связанную с органическим веществом; в жидкой фазе - снижает активность меди. Но внесение этого препарата способствует и увеличению общего содержания меди в жидкой фазе почвы, что усиливает риск миграции металла по профилю и переход в сопредельные среды.

Снижение биотоксичности почвы при внесении гуминовых препаратов может сопровождаться увеличением подвижности металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-05-00755.

Библиографические ссылки

1. *Burlakovs J., Osinska L., Purmalis O.* The Impact of Humic Substances as Remediation Agents to the Speciation Forms of Metals in Soil // APCBEE Procedia. 2013. V.5. P.192–196.
2. Influences of Cadmium and Zinc Interaction and Humic Acid on Metal Accumulation in *Ceratophyllum Demersum*. / S. Bunluesin [et al.] // Water Air Soil Pollut. 2007. P.180–225.
3. Метод триад для оценки ремедиационного действия гуминовых препаратов на урбаноземы / М.А. Пукальчик [и др.] // Почвоведение. 2015. № 6. С. 751–760.
4. *Wu J., West L. J., Stewart D. I.* Effect of humic substances on Cu(II) solubility in kaolin-sand soil // J Hazard Mater. 2002. V. 94. № 3. P.223–238.
5. *Clemente R., Bernal M.P.* Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids // Chemosphere. 2006. V. 64, P. 1264–1273.