

БИОГЕОХИМИЯ

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СЕРОЙ ЛЕСНОЙ ПОЧВЕ ПОД ВЛИЯНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ

А.С. Чердакова, С.В. Гальченко, Ю.А. Мажайский

Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина
ул. Свободы, 46, Рязань, Россия, 390000

В модельном вегетационном эксперименте изучалось влияние гуминовых препаратов, полученных с применением различных технологий, на содержание подвижных форм тяжелых металлов в техногенно измененной серой лесной почве. В ходе исследований анализировались препараты, произведенные как на основе классической технологии щелочной экстракции, так и на основе инновационной технологии ультразвуковой кавитации, а также в их сочетании. Анализ свойств исследуемых препаратов показал, что кавитационная обработка сырья — торфа — по сравнению с щелочной экстракцией позволяет увеличить выход гумусовых кислот в препарат в 1,5—3 раза. Установлено, что препараты, полученные по технологии ультразвуковой кавитации, преимущественно способствуют снижению концентрации подвижных форм тяжелых металлов в серой лесной почве, тогда как, щелочно-экстрагируемые препараты, напротив повышают содержание подвижных соединений тяжелых металлов.

Ключевые слова: гуминовые препараты, тяжелые металлы, серые лесные почвы, кавитация, щелочная экстракция

Одной из важнейших экологических проблем современности является проблема деградации почв. Среди процессов, приводящих к ухудшению качества почв, наиболее масштабным и распространенным выступает загрязнение ее различными поллютантами, в том числе и тяжелыми металлами, представляющими большую опасность для окружающей среды и человека [2; 4].

Особенно актуальна данная проблема для почв регионов России, где длительное и интенсивное антропогенное воздействие послужило причиной существенного ухудшения экологического состояния почв на большей части их территории. Ярким примером в данном случае могут служить серые лесные почвы, зоны распространения которых в РФ являются важнейшими промышленными и сельскохозяйственными районами страны, характеризующимися высокой техногенной нагрузкой на все компоненты окружающей среды, в том числе и почвы.

Практически во всех регионах распространения серых лесных почв (Центральный, Северо-Кавказский, Приволжский, Уральский и Сибирский Федеральные

округа РФ) наблюдается превышение в них фоновых концентраций тяжелых металлов [3], причем вокруг крупных городов, техногенных объектов, автомагистралей формируются зоны устойчивого загрязнения почвы тяжелыми металлами, уровень которого по величине суммарного показателя концентрации (Z_c) характеризуется как «опасный» и «чрезвычайно опасный» [4].

Данные факты указывают на необходимость проведения комплексных научно обоснованных практических мероприятий по восстановлению, детоксикации и охране техногенно измененных серых лесных почв, в целях обеспечения экологической безопасности и рационального природопользования на территории регионов их распространения.

В настоящее время в научной литературе приводятся сведения о высокой эффективности применения гуминовых препаратов на основе торфа в целях восстановления техногенно нарушенных почв [7; 9; 11], при этом технологии их получения активно совершенствуются. Как альтернатива традиционным щелочным технологиям появляются инновационные — кавитационные, которые ввиду ряда преимуществ широко распространяются на мировом и отечественном рынке, но еще не имеют под собой необходимой фундаментальной научной базы [9; 12].

В этой связи научный поиск эффективных способов восстановления и детоксикации техногенно измененных серых лесных почв с использованием гуминовых препаратов, полученных с применением различных технологий, представляет не только теоретический интерес, но и имеет важное практическое значение.

Целью наших исследований являлась оценка влияния гуминовых препаратов, полученных с применением различных технологий, на содержание подвижных форм тяжелых металлов в техногенно измененной серой лесной почве.

Материалы и методы исследования

Анализируемые в ходе исследования гуминовые препараты были получены на установке, разработанной и изготовленной ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт механизации и информатизации агрохимического обеспечения сельского хозяйства» (ФГБНУ ВНИМС). Данная установка представляет собой блочно-модульный комплекс, с помощью которого возможно получать гуминовые препараты на основе торфа по традиционной технологии щелочной экстракции сырья и инновационной технологии ультразвукового кавитационного диспергирования торфяной суспензии, а также в их сочетании.

При получении гуминовых препаратов щелочной экстракцией первоначально торф измельчался в жидкой среде с помощью установки роторно-инерционного действия до размера частиц 150—100 мкм. Полученная таким образом суспензия направлялась в реактор, где в качестве реагента добавлялась щелочь (гидроксид калия) и в условиях нагрева (до 60—70 °С) и перемешивания (140 об/мин.) осуществлялся процесс щелочной экстракции. Далее продукт подвергался многоступенчатой очистке.

При ультразвуковом кавитационном диспергировании приготовленная с помощью роторно-инерционной установки торфяная суспензия обрабатывалась в

диспергаторе воздушным потоком, создаваемым газоструйным генератором, и далее направлялась на фильтрующее устройство.

Оценка влияния исследуемых гуминовых препаратов на содержание подвижных форм тяжелых металлов в техногенно измененной серой лесной почве осуществлялась в условиях модельного вегетационного эксперимента, где была смоделирована третья категория загрязнения (по суммарному коэффициенту загрязнения Z_c) серой лесной почвы тяжелыми металлами (цинк, свинец, кадмий, медь) — «опасная». Для закладки данного эксперимента были отобраны образцы серой лесной почвы с участка, не подверженного прямому техногенному воздействию, с фоновым содержанием анализируемых тяжелых металлов (цинк, свинец, кадмий, медь). Моделирование искусственного загрязнения тяжелыми металлами осуществлялось путем внесения в сосуды с почвой их водорастворимых солей: $3\text{CdSO}_4 \times 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Опыт включал в себя варианты обработки почвы анализируемыми гуминовыми препаратами, каждый из которых применялся в виде 0,01% раствора. Контролем служили почвенные образцы серой лесной почвы без обработки гуминовыми препаратами. Повторность на всех вариантах опыта — четырехкратная. Съемка опыта производилась через год после закладки.

Содержание подвижных форм тяжелых металлов в серой лесной почве определялось по общепризнанной методике путем их извлечения ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8 и последующим определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией [8].

Результаты исследования и их обсуждение

Независимо от технологии извлечения общим для всех гуминовых препаратов является содержание действующих компонентов, определяющих их биологическую и химическую активность — гуминовых и фульвовых кислот, концентрация которых определялась пирофосфатным методом Кононовой-Бельчиковой во всех исследуемых нами препаратах (табл. 1).

Таблица 1

Гуминовые препараты, используемые при проведении исследований

	Наименование препарата			
	«Гумат калия»	«Эдал-КС»*	«Питер-Пит»*	«Ультрагумат»
Сырье	низинный торф			
Технология получения	щелочная экстракция (с использованием КОН)	сочетание щелочной экстракции и ультразвуковой кавитации		ультразвуковая кавитация
Сумма гуминовых и фульвовых кислот, г/л	20,0	26,0	30,0	65,0

* *Товарные* гуминовые препараты, широко представленные на российском рынке.

Из данных, представленных в таблице, следует, что в препаратах, произведенных с использованием кавитационной обработки, по сравнению с щелочно-экстрагируемыми препаратами концентрация гуминовых и фульвовых кислот в 1,5—3 раза выше.

В условиях модельного вегетационного эксперимента исследовалось влияние всех анализируемых препаратов на содержание подвижных форм тяжелых металлов в техногенно измененной серой лесной почве. Так, концентрация подвижных соединений меди на вариантах опыта с внесением щелочно-экстрагируемых гуминовых препаратов увеличивалась, при этом максимальный эффект был отмечен при использовании препарата «Эдал-КС» (рис. 1).

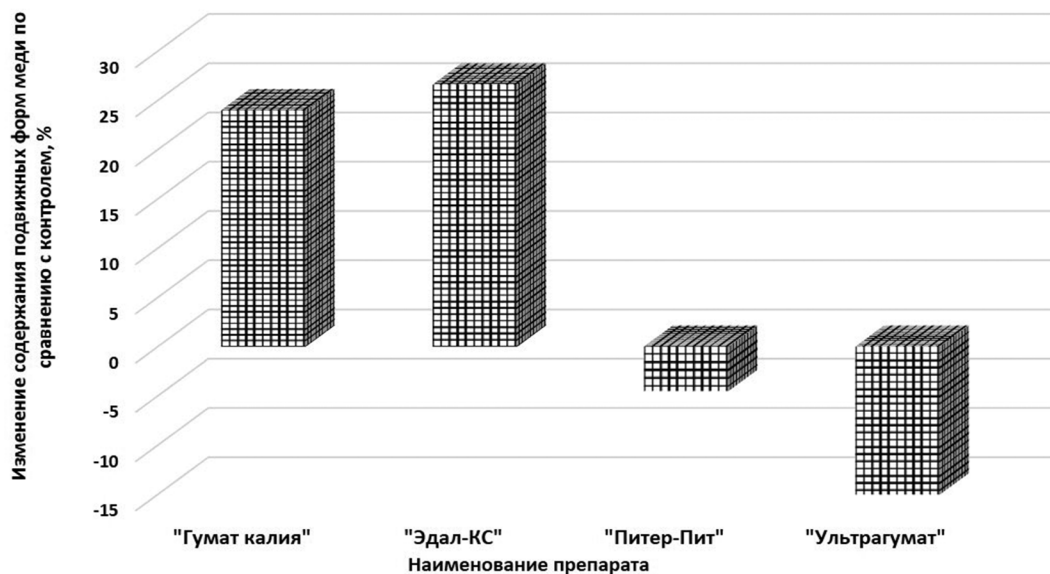


Рис. 1. Изменение содержания подвижных форм меди по сравнению с контролем

Выявлено, что снижению содержания подвижной меди способствует внесение препаратов «Питер-Пит» и «Ультрагумат», полученных на основе кавитационной технологии. При этом наиболее выраженное действие оказал препарат «Ультрагумат», его использование на серой лесной почве позволило снизить подвижность меди на 15% по сравнению с контролем.

Экспериментальным путем установлено разнонаправленное действие анализируемых гуминовых препаратов и на содержание подвижных форм цинка в загрязненной тяжелыми металлами серой лесной почве (рис. 2).

Так, если препараты «Гумат калия» и «Эдал-КС» способствуют увеличению содержания подвижного цинка, то препараты «Питер-Пит» и «Ультрагумат» оказывают противоположный эффект. При этом максимальное иммобилизирующее действие отмечается при использовании «Ультрагумата», на вариантах опыта с внесением которого наблюдается снижение содержания подвижного цинка до 50% по сравнению с контролем.

В ходе проведения исследований отмечалось возрастание содержания подвижных соединений свинца под воздействием препаратов «Гумат калия» и «Эдал-КС» (рис. 3).

При внесении в техногенно измененную серую лесную почву препаратов «Питер-Пит» и «Ультрагумат», напротив, наблюдалось снижение содержания подвижного свинца на 15–25%.

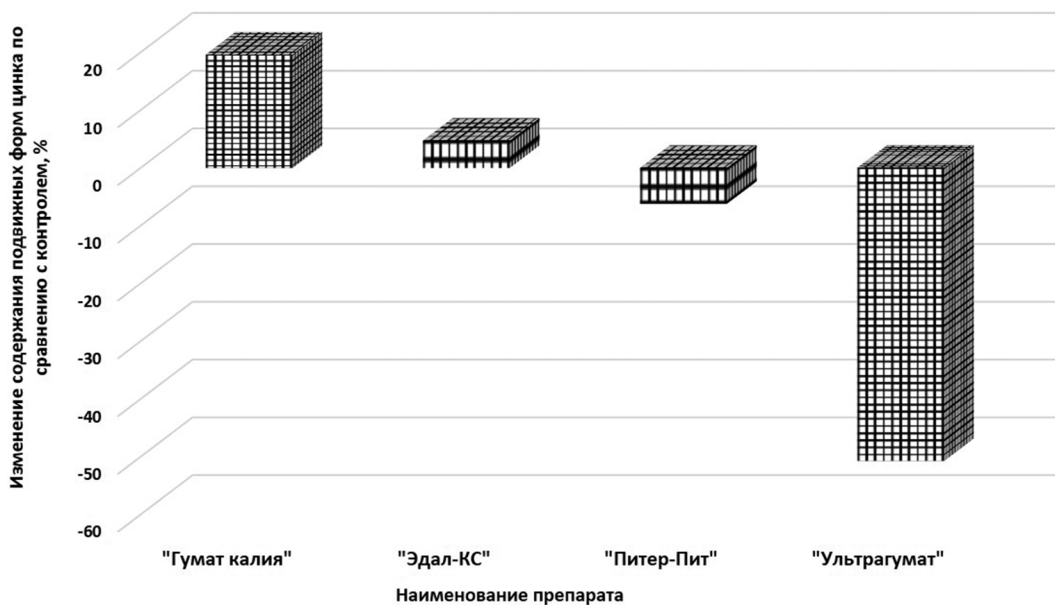


Рис. 2. Изменение содержания подвижных форм цинка по сравнению с контролем

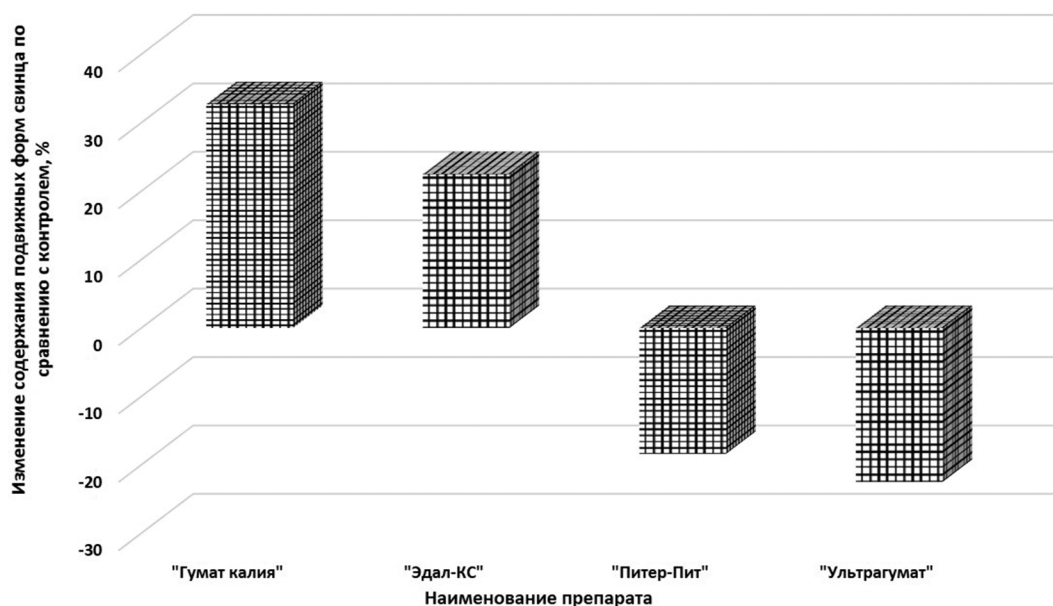


Рис. 3. Изменение содержания подвижных форм свинца по сравнению с контролем

За исключением препарата «Эдал-КС», все анализируемые гуминовые препараты способствовали снижению содержания подвижного кадмия в техногенно измененной серой лесной почве (рис. 4).

Максимальный эффект отмечен в варианте опыта с использованием «Ультрагумата», полученного кавитационным методом, где концентрация подвижного кадмия на 15% ниже, чем на контроле.

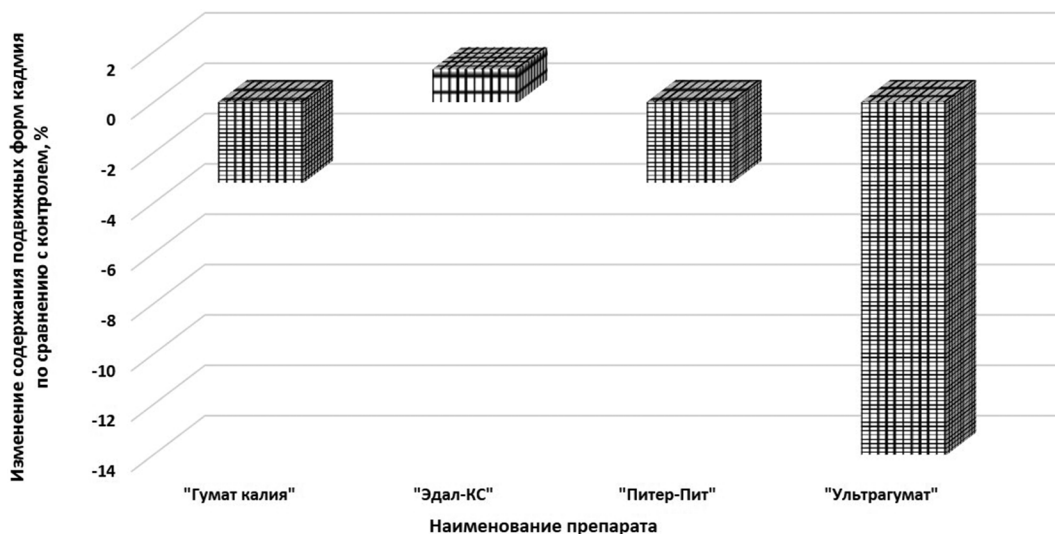


Рис. 4. Изменение содержания подвижных форм кадмия по сравнению с контролем

На основании изложенных экспериментальных данных можно сделать вывод о разнонаправленном действии исследуемых гуминовых препаратов на содержание подвижных соединений тяжелых металлов в техногенно измененной серой лесной почве. При этом препараты, произведенные с применением технологии ультразвуковой кавитации («Питер-Пит», «Ультрагумат»), снижают содержание подвижных форм тяжелых металлов, тогда как щелочно-экстрагируемые препараты («Гумат калия», «Эдал-КС»), напротив, увеличивают.

Традиционно считается, что внесение в почву органических удобрений, в том числе и гуминовых препаратов, в большинстве случаев способствует снижению подвижности тяжелых металлов, препятствуя тем самым их миграции в другие природные среды (поверхностные и грунтовые воды, материнские породы и др.) и по трофической цепи экосистемы [7; 9; 11]. Основная причина данного явления заключается в образовании малоподвижных комплексов тяжелых металлов с гумусовыми кислотами. Однако может наблюдаться и обратный эффект — увеличение миграционной активности тяжелых металлов при внесении гуминовых препаратов, так как многие органо-минеральные комплексы характеризуются высокой водорастворимостью [1; 5; 7]. Направленность и выраженность указанных процессов зависит от множества факторов: от молекулярной структуры гумусовых кислот, физико-химических и биологических свойств почвы.

Как уже было отмечено, снижению подвижности тяжелых металлов в модельном опыте с серой лесной почвой способствуют препараты «Питер-Пит» и «Ультрагумат», произведенные с применением технологии ультразвуковой кавитации, которые характеризуются максимальными концентрациями гуминовых и фульвовых кислот. При этом щелочно-экстрагируемые препараты «Гумат калия» и «Эдал-КС», с гораздо меньшим содержанием гуминовых и фульвовых кислот, положительного действия на процессы иммобилизации тяжелых металлов в почве не оказали.

Нами было установлено, что внесение препаратов «Гумат калия» и «Эдал-КС», произведенных по технологии щелочной экстракции, способствует увеличению содержания подвижных форм всех анализируемых тяжелых металлов в эксперименте. Полученные результаты находят подтверждение и объяснение в специальной литературе. Так, в работах Е.Б. Зубченко, Т.И. Боковой, В.А. Касатикова и других авторов приводятся данные об увеличении подвижности тяжелых металлов в почве под влиянием традиционного гумата калия [1; 5; 6]. Ряд исследователей отмечают, что гуматы калия, натрия и аммония ввиду их высокой растворимости могут образовывать как подвижные, так и малоподвижные соединения с тяжелыми металлами, но устойчивость последних крайне низка [5; 6; 10].

Также в литературе приводятся сведения о разрушении металл-гумусовых комплексов спустя один-два года после внесения гуматов, что, соответственно, приводит к высвобождению тяжелых металлов и повышению концентрации в почве их подвижных форм [5; 10]. Данное явление могло послужить причиной наблюдаемого нами увеличения содержания подвижных форм тяжелых металлов на вариантах опыта с внесением щелочно-экстрагируемых препаратов через год после закладки модельного эксперимента. Многие ученые придерживаются мнения о том, что использование высокорастворимых гуматов калия в целях мелиорации загрязненных почв неэффективно и альтернативу им представляют непосредственно препараты гумусовых кислот, т.е. препараты, полученные без применения щелочных реагентов (в нашем случае — препарат «Ультрагумат») [1; 5].

Заключение

Таким образом, гуминовые препараты, полученные с применением различных технологий и в разных концентрациях, неодинаково влияют на содержание подвижных соединений тяжелых металлов в техногенно измененной серой лесной почве. Препараты, полученные с применением технологии ультразвуковой кавитации, снижают содержание подвижных форм тяжелых металлов по сравнению с контрольным вариантом опыта на 15—50%, что позволяет их рассматривать как перспективные рекультиванты почв, загрязненных данными токсикантами. В ходе проведенных исследований установлено, что препараты, полученные нами на основе щелочной технологии, увеличивают подвижность тяжелых металлов. Несмотря на то, что возможность применения гуминовых препаратов в целях восстановления почв, загрязненных тяжелыми металлами, изучается несколько десятков лет, отсутствие четких закономерностей действия препаратов, полученных по различным технологиям, на экологическое состояние почв и противоречивость имеющихся литературных данных обуславливают необходимость проведения дальнейших исследований в данной области.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Бокова Т.И.* Закономерности детоксикации антропогенных загрязнителей (тяжелых металлов) в системе почва-растение-животное-продукт питания человека: автореф. дисс. ... д-ра биол. наук. Красноярск, 2005. 29 с.
- [2] *Гальченко С.В.* Оценка влияния техногенных выбросов на экологическое состояние урбанизированных систем (на примере города Рязани): автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Рязань, 2002. 30 с.

- [3] Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2014 г. URL: http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/b27/gosdoklad_2015.pdf (дата обращения: 28.04.2016).
- [4] Деградация и охрана почв / под общ. ред. В.Г. Добровольского. М.: Издательство МГУ, 2002. 654 с.
- [5] *Зубченко Е.Б.* Эффективность применения гуматов и углегуминовых удобрений под яровую пшеницу на почвах, загрязненных кадмием и цинком: автореф. дисс. ... канд. с.-х. наук. Барнаул, 2006. 21 с.
- [6] *Касатиков В.А., Шабардина Н.П., Раскатов В.А.* Влияние осадков сточных вод и гумусовых соединений на фоне известкования на агроэкологические свойства почвы и содержание тяжелых металлов в растениях // *Агрохимический вестник*. 2015. Т. 4. № 4. С. 39—42.
- [7] *Куликова Н.А.* Защитное действие гуминовых веществ по отношению к растениям в водной и почвенной средах в условиях абиотических стрессов: автореф. дисс. ... д-ра биол. наук. М., 2008. 48 с.
- [8] Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. Утв. Минсельхозом РФ 10.03.1992. 35 с.
- [9] *Перминова И.В., Жилин Д.М.* Гуминовые вещества в контексте зеленой химии // *Зеленая химия в России*. М.: Издательство МГУ, 2004. С. 146—163.
- [10] *Пескарев А.А.* Экологическая оценка применения осадков сточных вод на дерново-подзолах Владимирской Мещеры: автореф. дисс. ... канд. биол. наук. М., 2012. 19 с.
- [11] *Садьков Б.Г., Калабин Г.А., Лазуткина Е.В.* Влияние вермигумусовых соединений на свойства дерново-подзолистой почвы и урожайность зерновых культур // *Вестник Российского университета дружбы народов*. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2009. № 3. С. 60—63.
- [12] Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение / под общ. ред. М.В. Овчаренко. М.: ЦИНАО, 1997. 290 с.
- [13] *Чердакова А.С., Гальченко С.В.* Инновационные технологии получения гуминовых препаратов // *Новые материалы и технологии: состояние вопроса и перспективы развития: сб. материалов Всероссийской молодежной научной конференции*. Саратов: НАУКА, 2014. С. 146—150.

CHANGE OF MOBILE FORMS OF HEAVY METALS IN GRAY FOREST SOILS UNDER THE INFLUENCE OF HUMIC PREPARATIONS OBTAINED USING DIFFERENT TECHNOLOGIES

A.S. Cherdakova, S.V. Galchenko, Ju.A. Mazhajskij

Ryazan State University named for S. Yesenin
Svobody str., 46, Ryazan, Russia, 390000

The article presents the results of experimental studies evaluating the effect of humic preparations obtained using different technologies in the content of mobile forms of heavy metals in contaminated gray forest soil. Analyzed humic preparations obtained by classical alkaline extraction technology and innovative ultrasonic cavitation technology of peat. The drugs were added to the gray forest soil artificially contaminated with heavy metals — zinc, lead, cadmium and copper. The humic preparations determined by the concentration of the active substance — the content of humic and fulvic acids.

It was found that ultrasonic cavitation technology allows to obtain a more concentrated formulation as compared with the alkaline extraction technology. It was established experimentally that the concentration of mobile forms of heavy metals in the soil is reduced by using humic substances obtained by cavitation technology. These drugs help reduce the concentration of mobile forms 5–15% copper, 50% zinc, 25–30% lead, 5–15% cadmium.

The preparations obtained according to the traditional alkaline peat extraction technology, by contrast, increases the mobility of heavy metals. Perhaps the reason for this phenomenon is due to the peculiarities of the chemical composition of the studied drugs. The basis of preparations obtained by cavitation technique lie fulvic and humic acids. They form inactive complexes with heavy metals. The basis of preparations obtained by alkaline technology — soluble potassium humates and fulvates. They can form soluble complexes of heavy metals, thereby increasing their mobility. But the soluble complexes are not stable over time and can be destroyed, with the release of heavy metals.

The experimental results were analyzed one year after the laying of the experience.

Key words: humic preparations, heavy metals, gray forest soils, cavitation, alkaline extraction

REFERENCES

- [1] *Bokova T.I.* Zakonomernosti detoksikacii antropogennyh zagryaznitelej (tjzhelyh metallov) v sisteme pochva-rastenie-zhivotnoe-produkt pitaniya cheloveka [Laws of detoxification of anthropogenic contaminants (heavy metals) in the soil-plant-animal-human food]: avtoref. diss. d-ra biol. nauk [Dr. biol. sci. diss.]. Krasnoyarsk, 2005. 29 p.
- [2] *Gal'chenko S.V.* Ocenka vlijaniya tehnogennyh vybrosov na jekologicheskoe sostojanie urbanizirovannyh sistem (na primere goroda Rjazani) [Assessing the impact of anthropogenic emissions on the ecological state of urban systems (for example, the city of Ryazan)]: avtoref. diss. kand. biol. nauk [Avtoref. cand. biol. sci. diss.]. Ryazan, 2002. 30 p.
- [3] Gosudarstvennyj doklad o sostojanii i ob ohrane okruzhajushhej sredy Rossijskoj Federacii v 2014 godu [The Russian Federation National Report on the State and the Environmental Protection Act 2014]. Available at: http://www.mnr.gov.ru/upload/iblock/b27/gosdoklad_2015.pdf (accessed 28 APR 2016).
- [4] Degradacija i ohrana pochv [The degradation and soil protection]. Edited by Academician RAN V.G. Dobovol'skogo. Moscow: Publishing house of the Moscow State University, 2002. 654 p.
- [5] *Zubchenko E.B.* Jefferektivnost' primenenija gumatov i ugleguminovyh udobrenij pod jarovuju pshenicu na pochvah, zagryaznennyh kadmijem i cinkom [Efficiency of application of humates and uleguminovyh fertilizers under spring wheat on soils contaminated with cadmium and zinc]: avtoref. diss. kand. s.-h. nauk [Cand. agricultural. sci. diss.]. Barnaul, 2006. 21 p.
- [6] *Kasatikov V.A., Shabardina N.P., Raskatov V.A.* Vlijanie osadkov stochnyh vod i gumusovyh soedinenij na fone izvestkovaniya na agrojekologicheskie svojstva pochvy i sodержanie tjzhelyh metallov v rastenijah [Effect of sewage sludge and humic compounds on the background of liming on agro-ecological properties of the soil and the content of heavy metals in plants]. *Agrohimičeskij vestnik [Agrochemical Gazette]*. 2015. Vol. 4. No 4. Pp. 39–42.
- [7] *Kulikova N.A.* Zashhitnoe dejstvie guminovyh veshhestv po otnosheniju k rastenijam v vodnoj i pochvennoj sredah v uslovijah abiotičeskikh stressov [The protective effect of humic substances in relation to plants and soil in the aqueous media under conditions of abiotic stress]: avtoref. diss. d-ra biol. nauk [Avtoref. dr. biol. sci. diss.]. Moscow, 2008. 48 p.
- [8] Metodicheskie ukazaniya po opredeleniju tjzhelyh metallov v pochvah sel'hozugodij i produkcii rastenievodstva [Guidelines for determination of heavy metals in soils of agricultural and crop production]. Approved. Ministry of Agriculture of the Russian Federation 10.03.1992. 35 p.
- [9] *Perminova I.V., Zhilin D.M.* Guminovye veshhestva v kontekste zelenoj himii [Humic substances in the context of green chemistry]. *Zelenaja himija v Rossii [Green Chemistry in Russia]*. Moscow: Publishing house of the Moscow State University, 2004. Pp. 146–163.
- [10] *Peskarev A.A.* Jekologičeskaja ocenka primenenija osadkov stochnyh vod na derno-podzolah Vladimirskoj Meshery [Environmental assessment of the application of sewage sludge on sod-

podzols Vladimir Meshchery]: avtoref. diss. kand. biol. nauk [Cand. biol. sci. diss.]. Moscow, 2012. 19 p.

- [11] *Sadykov B.G., Kalabin G.A., Lazutkina E.V.* Vlijanie vermigumusovyh soedinenij na svojstva derno-podzolistoj pochvy i urozhajnost' zernovyh kul'tur [Influence vermigumusovyh compounds on the properties of a sod-podzolic soil and productivity of crops]. *Vestnik Rossijskogo universiteta druzhby narodov. Serija «Jekologija i bezopasnost' zhiznedejatel'nosti»* [Bulletin of Russian Peoples Friendship University. "Ecology and Life Safety" series]. 2009. No 3. Pp. 60–63.
- [12] Tjzhelye metally v sisteme pochva-rastenie-udobrenie [Heavy metals in the soil-plant-fertilizer]. Edited by Academician. MAEN M.V. Ovcharenko. Moscow: CINAO, 1997. 290 p.
- [13] *Cherdakova A.S., Gal'chenko S.V.* Innovacionnye tehnologii poluchenija guminovyh preparatov [The innovative technology of obtaining humic substances]. *Novye materialy i tehnologii: sostojanie voprosa i perspektivy razvitija: sbornik materialov Vserossijskoj molodezhnoj nauchnoj konferencii* [New materials and technologies: status of the problem and prospects: proceedings of the All-Russian youth scientific conference]. Saratov: NAUKA, 2014. P. 146–150.