

Новые методы очистки почв от тяжёлых металлов

В.И. Савич, д.с.-х.н., профессор, **С.Л. Белопухов**, д.с.-х.н., профессор, **Д.Н. Никиточкин**, к.с.-х.н., *Российский ГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева;*
А.В. Филиппова, д.б.н., профессор, *Оренбургский ГАУ*

Загрязнение почв тяжёлыми металлами (ТМ) представляет важную экологическую проблему. Возможно осаждение их в виде труднорастворимых осадков [1], вымывание за пределы почвенного профиля [5], извлечение из почв растениями и микроорганизмами [3–5], сорбция минералами с высокой ёмкостью катионного обмена и смесью сорбентов [2–6]. Однако сорбция тяжёлых металлов сорбентами и перевод их в труднорастворимые осадки приводят к созданию депонирующих сред, т.е. создаются отложенные негативные последствия. Вымывание тяжёлых металлов за пределы почвенного профиля водой малоэффективно в связи со слабой растворимостью осадков ТМ в почвах и значительной прочностью их связи в почвенном поглощающем комплексе. Извлечение тяжёлых металлов из почв растениями и микроорганизмами, как правило, невелико по сравнению с их валовым содержанием, и находится на пределе точности определений.

Вышеуказанные недостатки существующих методов очистки почв от ТМ определяют необходимость поиска новых методов интоксикации почв.

Цель и методика исследований. Объектом исследования выбраны загрязнённые дерново-подзолистые среднесуглинистые почвы г. Москвы [2].

Методика исследования состояла в определении содержания подвижных форм тяжёлых

металлов в почвах в вытяжке $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с $\text{pH}=4,8$ (1) в фиторемедиации почв; в оценке выноса из почв ТМ растениями после внесения в них биофильных элементов и комплексонов, в очистке почв методом электролиза [2, 7], в определении в почве положительно и отрицательно заряженных комплексных соединений катионов методом электролиза [7].

Результаты исследования. Очистка почв от токсикантов в городских условиях может быть проведена:

1) при замене грунта или его части; 2) при промывке почв от токсикантов, как в условиях электромелиорации, так с применением селективных составов промывных вод; 3) за счёт биологической мелиорации при выращивании культур, потребляющих большое количество определённых токсикантов, при их дальнейшем удалении с территории; 4) при выносе культурами определённых токсикантов за счёт модификации свойств почв и увеличения поглотительной способности к токсикантам корневых систем выращиваемых культур при применении удобрений, регуляторов метаболизма растений и т.д.; 5) при осаждении токсикантов внутри почвы в результате осадкообразования или связывания их в малоподвижные формы за счёт комплексообразования и ионного обмена.

Уменьшение токсичности тяжёлых металлов в городских почвах возможно за счёт их связывания в труднорастворимые соединения. Содержание подвижных форм тяжёлых металлов в почвах и их поглощение растениями могут быть уменьшены при создании условий для осаждения рассматриваемых поллютантов в виде труднорастворимых осадков (карбонатов, фосфатов, гидроксидов

1. Регулирование состояния кадмия в системе почва – растение для дерново-подзолистой почвы

Определяемые параметры	Вариант			
	контроль	+ Cd	+ Cd + K_2HPO_4	+ Cd + CaCO_3
подвижные формы Cd, мг/л				
Стебель	0,19	0,23	–	0,12
Корень	0,06	2,24	1,92	1,94
Почва	0,04	0,22	0,18	0,14
$\text{CdL}^{\text{н}^+}$, мг/л				
Стебель	–	0,12	0,19	0,12
Корень	0,12	0,29	0,39	0,21
Почва	0,18	0,94	1,29	0,73
$\text{CdL}^{\text{н}^-}$, мг/л				
Стебель	0,14	0,13	0,10	0,10
Корень	0,05	0,14	0,06	0,16
Почва	0,10	0,49	1,03	0,62

и т.д.). Это подтверждают и полученные нами экспериментальные данные.

Как видно по представленным данным в таблице 1, внесение кадмия в почву привело к увеличению его подвижных форм в почве, корне и стебле. При этом увеличилось содержание как положительно, так и отрицательно заряженных соединений кадмия. Однако если в почве эти изменения очень велики, то в стеблях они значительно ниже.

Добавление в почву извести способствовало уменьшению содержания подвижных форм кадмия в почве, корнях и стеблях. Однако это чётко проявляется для положительно заряженных соединений кадмия и не проявляется для отрицательно заряженных комплексных соединений кадмия. Влияние K_2HPO_4 на содержание в системе почва – растение подвижных соединений кадмия менее однозначное, т.к. возможно образование фосфатных комплексов кадмия.

Полученные данные показывают, что загрязнение почв кадмием приводит к увеличению его содержания в корнях и стеблях и росту доли положительно заряженных, не связанных в комплексы и в процессах метаболизма соединений кадмия в почве и растении. Внесение в почву K_2HPO_4 и $CaCO_3$ не всегда будет уменьшать подвижность кадмия. Это будет происходить в том случае, если образующиеся соединения карбоната, фосфата, гидроокиси кадмия будут менее растворимы, чем соединения кадмия, имеющиеся в почве до их внесения. В то же время при этом возможно образование комплексов кадмия, да и эффективное произведение растворимости указанных осадков кадмия достаточно велико. Для уменьшения подвижности кадмия в системе более предпочтительно внесение $CaCO_3$, при этом уменьшается и доля положительно заряженных соединений кадмия.

Одним из возможных методов очистки почв от загрязнения их тяжёлыми металлами является метод электромелиорации. Однако тяжёлые металлы, в отличие от натрия и водорастворимых солей, находятся в почве в прочносвязанном с её твёрдой фазой состоянии. Поэтому для их удаления из почв путём электромелиорации необходимо предварительно перевести тяжёлые

металлы из труднорастворимого в легкоподвижное состояние.

С нашей точки зрения, это возможно за счёт подкисления почв (т.к. почвы города имеют $pH=7-8$) и образования водорастворимых комплексов тяжёлых металлов с лигандами водорастворимого органического вещества или с выпускаемыми промышленностью комплексономии типа ЭДТА. Нерешёнными вопросами остаются: необходимый уровень понижения pH почв, выбор органических лигандов для образования комплексов с тяжёлыми металлами с заданной константой устойчивости; параметры электромелиорации.

В проведённых нами исследованиях установлено, что обработка городских почв, загрязнённых ТМ, органическими лигандами, солями, повышающими электропроводность почв, приводит к увеличению выделения свинца, кадмия, цинка из почв в раствор. При обработке органическими реагентами в почве увеличивается доля отрицательно заряженных комплексных соединений тяжёлых металлов. Это иллюстрируется данными следующих опытов.

В опыте № 1 при извлечении тяжёлых металлов из почв методом химической автографии на основе электролиза использовали напряжение 14 вольт при времени электролиза 45 мин. Для увеличения подвижности тяжёлых металлов в исследуемых почвах к навеске почвы 50 г добавляли по вариантам 15 мл H_2O ; 0,1н KNO_3 ; 0,001н ЭДТА, концентрированный водный раствор компоста крапивы. По истечении времени электролиза тяжёлые металлы экстрагировали из слоёв сорбента (хроматографической бумаги) раствором 0,1н H_2SO_4 (время взаимодействия 1 час).

Данные о влиянии добавленных в почву реагентов на вытеснение из неё тяжёлых металлов методом электромелиорации приведены в таблице 2.

Как видно по представленным данным, в большей степени добавление ЭДТА, нитрата калия и водорастворимого органического вещества увеличило вытеснение из почвы цинка. При этом соотношение, например, отрицательно и положительно заряженных соединений свинца составило при обработке ЭДТА – 1,4; KNO_3 – 0,6;

2. Влияние KNO_3 и органических добавок на вытеснение Cd, Zn, Pb из почв методом электролиза (мг/л), $\Sigma \pm$ соединений ($n = 72$)

Добавка	Тяжёлые металлы			
	Cd	Zn	Pb	Fe
Дистиллированная вода	0,10±0,01	1,9±0,3	1,3±0,2	3,9±0,6
ЭДТА	0,11±0,01	2,4±0,8	1,0±0,1	4,7±0,9
KNO_3	0,12±0,01	5,2±3,0	1,0±0,1	6,3±2,6
Органическое вещество – компост крапивы	0,13±0,02	5,8±2,9	1,2±0,2	3,6±0,7

3. Очистка городских почв от тяжёлых металлов с использованием электролиза ($n = 10$), мг/л

Заряд соединений	Контроль			+ водорастворимое органическое вещество		
	Pb	Zn	Fe	Pb	Zn	Fe
–	0,17±0,01	0,29±0,07	2,28±0,96	0,28±0,02	0,24±0,06	2,84±1,00
+	0,21±0,02	0,22±0,07	1,31±0,11	0,30±0,02	0,16±0,02	5,90±2,30

* мг/100 г = мг/л · 0,1

4. Вытеснение тяжёлых металлов из почв методом электролиза (после обработки (0,01н HCl), мг/л

Заряд соединений	Mn	Pb	Zn	Cu
+	0,31±0,06	0,07±0,02	0,21±0,04	0,05±0,01
–	0,24±0,07	0,05±0,01	0,18±0,02	0,03±0,01

а при обработке водорастворимым органическим веществом из компоста крапивы – 1,6. В опыте № 2 электролиз осуществлялся 10 мин. Полученные данные приведены в таблице 3.

По представленным данным таблицы видно, что добавление органического вещества повысило вытеснение свинца и железа из почв. При этом для свинца и цинка увеличилась доля отрицательно заряженных комплексных соединений. Вытеснение магния из почв под действием органических лигандов водорастворимого органического вещества из остатков крапивы существенно не изменилось, что связано с меньшей способностью этого элемента к комплексообразованию.

В опыте № 3 изучали изменение подвижности в почвах тяжёлых металлов при обработке 0,01н HCl. При обработке почв 0,01н HCl методом электролиза вытеснилось меньше тяжёлых металлов, чем при обработке их водорастворимым органическим веществом. При этом доля отрицательно заряженных соединений оказалась значительно ниже (табл. 4).

Образцы были взяты с тех же участков, что и в опыте № 2.

Как видно по представленным данным, в загрязнённых почвах имеются и положительно, и отрицательно заряженные соединения тяжёлых металлов, которые при электролинии движутся и к катоду, и к аноду. Однако при данном времени электролинии и близких к нейтральным значениям pH количество мигрирующих тяжёлых металлов невелико.

По данным опытов № 2 и 3, передвижение свинца из почв в раствор составляет до 0,1 мг/100 г за 10 мин. При принятых в электролинии сроках 100 час. миграция свинца из

почв в промывную воду при сохранении прежних условий десорбции может составлять 60 мг/100 г почвы, т.е. величину, достаточную для очистки почв, загрязнённых свинцом.

Таким образом, электролинии почв при напряжении 14 В в течение 10 мин. приводит к заметному вытеснению тяжёлых металлов из почв в раствор, что может быть использовано для очистки почв. Вытеснение свинца из почвы в раствор при проведении электролинии усиливается при добавлении в почву водорастворимого органического вещества из надземной части крапивы. Обработка почв водорастворимым органическим веществом, содержащимся в растительных остатках, может быть использована для повышения эффективности электролинии загрязнённых тяжёлыми металлами почв.

Литература

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М., 1989. 377 с.
2. Савич В.И., Федорин Ю.В. и др. Почвы мегаполисов, их экологическая оценка, использование и создание (на примере г. Москвы). М.: Агробизнесцентр, 2007. 660 с.
3. Иванова Е.М., Волков К.С., Холодова В.П. и др. Новые перспективные виды растений в фиторемедиации загрязнённых медью территорий. // Вестник РУДН. Серия «Агротомия и животноводство». 2011. № 2. С. 28–37
4. Титова В.И., Митянин И.О., Ветчинников А.А. и др. Оценка возможности использования сеяных трав для консервирования деградированных пахотных земель и рекультивации техногенно нарушенных почв // Агропромышленный вестник. 2011. № 2. С. 24–26
5. Холодова В.П., Волков К.С., Кузнецов В.В. Адаптация к высоким концентрациям солей меди и цинка растений хрустальной травки и возможность их использования в целях фиторемедиации // Физиология растений. 2005. Т. 52. С. 848–858
6. Байбеков Р.Ф., Савич В.И., Овчаренко М.М. Методы исследования городских почв. М.: РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, 2007. 202 с.
7. Савич В.И., Сычев В.Г., Шишов Л.Л. и др. Экспрессные методы оценки обеспеченности почв элементами питания и уровня загрязнения токсикантами. М.: ВНИИА, 2004. 152 с.