

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВАХ УДМУРТИИ

КАРПОВА А. Ю., ШУМИЛОВА М. А., ПЕТРОВ В. Г.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Почвенный покров является естественным экологическим фильтром промышленных загрязнений. В лабораторных условиях моделирование воздействия атмосферных осадков в виде дождя на слой дерново-подзолистой почвы, загрязненный тяжелыми металлами, позволило получить почвенные фильтраты с различным содержанием поллютантов. Их степень выделения из почвы была рассчитана на основе установленных концентраций загрязняющих веществ в фильтратах. Установлено, что металлы в катионной форме хорошо задерживаются почвой. Почвенный поглощающий комплекс обладает малым сродством к металлам в виде анионов, т.е. они практически не закрепляются почвой, просачиваясь сквозь неё, и попадают в грунтовые воды и далее по круговороту веществ в окружающую среду. Особенности взаимодействия «почва-металл» следует учитывать при проведении мероприятий экологического мониторинга загрязненных территорий.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: дерново-подзолистые почвы, катионы, анионы, тяжелые металлы, загрязнение почв.

ВВЕДЕНИЕ

Удмуртия входит в состав Приволжского федерального округа и является частью Уральского экономического района. В республике хорошо развиты промышленные отрасли: металлургия, машиностроение, металлообработка, которые включают гальвано-химические производства. Промышленные отходы, попадающие в окружающую среду, представляют собой соли и оксиды тяжелых металлов, таких как медь, цинк, хром, кадмий, мышьяк и другие. Почвенный покров является естественным экологическим фильтром подобных загрязнений [1, 2]. Особенно остро данная проблема выражена в городах, где практически не осталось незагрязненных почв. Попадая на поверхность почвы, токсическая масса тяжелых металлов сохраняется преимущественно в верхнем почвенном горизонте, при этом способна просачиваться в нижние горизонты и проникать в водоёмы, нанося вред растительному и животному миру [3]. Таким образом, вопросы экологии почв очень актуальны для Удмуртской Республики.

Цель работы – исследование поведения загрязняющих веществ (на примере ряда тяжелых металлов) в дерново-подзолистой почве, наиболее распространенной на территории Удмуртии. В соответствии с целью исследования были поставлены следующие задачи: моделирование воздействия атмосферных осадков в виде дождя на слой почвы, загрязненный поллютантом; определение концентрации исследуемых тяжелых металлов в почвенных фильтратах; расчет параметров подвижности загрязняющих веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения подвижности ионов тяжелых металлов в лабораторных условиях были проведены опыты на специальном стенде [4], позволяющем моделировать воздействие атмосферных осадков в виде дождя на слой почвы, загрязненный поллютантом [5]. Количество выпавших осадков было взято из данных метеорологических наблюдений за 2009 – 2016 гг. по Удмуртии [5, 6]. Отбор, консервация, хранение и транспортировка почвенных образцов для проведения экоаналитических исследований осуществлялись в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 28168-89 [7].

Загрязненная почва помещалась в специальные колонки, через которые с определенной скоростью пропускали дистиллированную воду. В нижней части колонки размещалось фильтрующее устройство. Загрязнение почвы проводили соединениями тяжелых металлов при равном токсическом воздействии в количестве от 10 до 100 ПДК. Скорость подачи воды составляла 0,025 – 0,028 мл/с.

Отобранные почвенные фильтраты анализировались на содержание соответствующих тяжелых металлов атомно-абсорбционным методом с помощью спектрофотометра «Shimadzu» - AA7000 с электротермическим атомизатором по аттестованным методикам М-02-902-125-2005 [8]. Все реактивы, используемые для спектрального анализа, имели квалификацию «осч» (особо чистые).

На основе полученных данных рассчитывались параметры подвижности загрязняющих веществ (ЗВ) [4, 9], которые дали возможность предсказать их поведение в дерново-подзолистой почве.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлена агрохимическая характеристика дерново-подзолистой почвы. Содержание гумуса 2,55 %, почва имеет слабо-щелочную реакцию солевой и водной вытяжек, хотя в естественных условиях незагрязненная типичная дерново-подзолистая почва характеризуется кислой или слабо-кислой реакцией. Было определено валовое содержание марганца, железа и алюминия, поскольку они являются основными почвообразующими элементами, имеют высокую реакционную способность, отличаются разнообразием химических форм.

Таблица 1

Агрохимическая характеристика дерново-подзолистой почвы

Показатель	Концентрация
Гумус	2,55 %
pH _{H2O}	7,36
pH _{KCl}	7,45
Mn	2,89 мг/кг
Fe	149, 27 мг/кг
Al	4620,4 мг/кг

Степень выделения вещества из загрязненного поверхностного слоя почвы от объема выпавших осадков рассчитывали по формуле:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = K_n T_{\alpha} S \sum_{i=0}^m \frac{H_i}{\omega_i}, \quad (1)$$

где α – количество выделенного из почвы загрязняющего вещества в долях от исходного содержания; K_n – наблюдаемая константа скорости выделения загрязняющего вещества из почвы; T_{α} – время, необходимое для выделения вещества из загрязненной почвы до степени α , в годах; S – площадь почвенного покрова, на которую было оказано техногенное воздействие; H_i – высота отдельного вида атмосферных осадков в виде дождя (слабый дождь, дождь, сильный дождь) в мм; ω_i – скорость прохождения воды через загрязненную почву, мл/с; m – количество осадков в виде дождя.

В табл. 2 представлены результаты расчетов степени выделения загрязняющих веществ из дерново-подзолистой почвы с учетом количества и формы внесенного поллютанта.

Степень выделения загрязняющих веществ

Загрязняющее вещество	Количество внесенных ТМ		Степень выделения (%) от начального содержания
	мг/кг почвы	ПДК	
CuO	30	10	$4,38 \cdot 10^{-3}$
	300	100	$2,10 \cdot 10^{-3}$
ZnO	46	2	$0,11 \cdot 10^{-3}$
	230	10	$0,87 \cdot 10^{-3}$
MnCl ₂	100	-	$33,20 \cdot 10^{-3}$
MnO ₂	700	1	$5,44 \cdot 10^{-3}$
KMnO ₄	100	-	$61,20 \cdot 10^{-3}$
CdO	5	10	0,0
	50	100	$0,00152 \cdot 10^{-3}$
Cr ₂ O ₃	60	10	$0,0274 \cdot 10^{-3}$
	600	100	$0,00531 \cdot 10^{-3}$
Cr(OH) ₃	60	10	$35,40 \cdot 10^{-3}$
Cr(CH ₃ COO) ₃	60	10	2,17
	600	100	2,61
K ₂ Cr ₂ O ₇	60	10	1,38
	600	100	1,32
NaAsO ₂	20	10	1,08
	200	100	8,74

Как видно из табл. 2, степень выделения таких катионов ТМ, как кадмий и цинк, при загрязнении почвы малой дозой ниже, чем при загрязнении высокой дозой, то есть почва достаточно хорошо сорбирует катионы данных металлов с малой концентрацией. С ростом количества ЗВ сорбционные свойства почвы по отношению к цинку и кадмию падают [10].

Как известно, медь является хорошим комплексообразователем, поэтому, по нашему мнению, она способна образовывать достаточно прочные комплексные соединения с почвенным поглощающим комплексом (ППК), что и обуславливает ее повышенную сорбируемость как при дозе загрязнения 10 ПДК, так и 100 ПДК. Аналогично высокими комплексообразующими свойствами характеризуется и ион цинка.

Если сравнить подвижность соединений Cr³⁺ разных химических классов (оксид, гидроксид и соль – ацетат), то наибольшая степень выделения характерна для ацетата хрома – хорошо растворимой соли. Гидроксид хрома, являясь малорастворимым соединением, выделяется на 3 порядка больше по сравнению с его оксидом, но при этом на 4 порядка меньше его ацетата. Таким образом, степень выделения одного и того же элемента при одинаковом уровне загрязнения почвы сильно зависит от растворимости поллютанта.

Согласно экспериментальным данным (табл. 2), при внесении в почву одного и того же количества хрома в различных (катионной и анионной) формах, а значит, и в разных степенях окисления, степень выделения бихромат-иона существенно превышает степень выделения хрома в виде оксида и гидроксида и близка по величине к степени выделения ацетата хрома. Данное явление можно объяснить высокой растворимостью этих солей. Подобная закономерность прослеживается и для соединений марганца: малорастворимый оксид марганца (Mn⁺⁴) достаточно прочно сорбируется ППК даже при значительной дозе загрязнения (700 мг/кг почвы). Хлорид марганца (Mn⁺²) удерживается дерново-подзолистой почвой примерно в 6 раз меньше по сравнению с его оксидом, а степень выделения перманганат-иона более чем на порядок превышает соответствующие показатели оксида марганца. Следовательно, растворимые соли марганца как в катионной, так и в анионной форме также слабо сорбируются почвой.

Таким образом, степень выделения металлов в катионной форме в среднем на 1 – 3 порядка ниже, чем у металлов в анионной форме: катионы Cu(II), Zn(II), Mn (II), Cd(II), Cr(III) сорбируются почвами гораздо прочнее по сравнению с перманганат-, бихромат- и арсенит-анионами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществленное в лабораторных условиях моделирование воздействия атмосферных осадков в виде дождя на слой почвы, загрязненный ионами ТМ, позволило получить фильтраты с различным содержанием поллютантов. На основе определенных значений концентраций ЗВ в почвенных фильтратах была рассчитана их степень выделения из почвы. Установлено, что почва, являясь природным сорбентом, способна поглощать ТМ. Следует отметить, что металлы в катионной форме хорошо задерживаются почвой. ППК обладает малым сродством к металлам в виде анионов, т.е. они практически не закрепляются почвой, просачиваясь сквозь неё, и попадают в грунтовые воды и далее по круговороту веществ в окружающую среду. Особенности взаимодействия «почва-металл» следует учитывать при проведении мероприятий по экологическому мониторингу загрязненных территорий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическое загрязнение почв и их охрана: Словарь-справочник / под ред. Д.С. Орлова, М.С. Малининой. М.: Агропромиздат, 1991. 303 с.
2. Орлов Д. С., Садовникова Л. К., Лозановская И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа, 2002. 334 с.
3. Водяницкий Ю. Н. Изучение тяжелых металлов в почве. М.: Изд-во ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2005. 111 с.
4. Петров В. Г., Шумилова М. А. Способ изучения в лабораторных условиях подвижности техногенных загрязнений в почве // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 2. С. 257-260.
5. МУ 2.1.7.730-99 Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. М., 1999. 32 с.
6. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. С изменениями. М., 2006. 15 с.
7. ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы (ССОП). Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. Переиздание. М., 2008.
8. М-02-902-125-2005 Методика количественного химического анализа. Определение As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn (кислоторастворимые формы) в почвах и донных отложениях атомно-абсорбционным методом. М., 2005.
9. Петров В. Г., Шумилова М. А., Карпова А. Ю., Александров В. А., Набокова О. С., Новикова Н. В., Лебедева М. Г. Совершенствование системы экологического мониторинга опасных промышленных объектов с учётом особенностей поведения загрязняющих веществ в окружающей среде // В сборнике статей «Механика и физико-химия гетерогенных сред, наносистем и новых материалов». Ижевск: Изд-во ИМ УрО РАН, 2015. С. 365-379.
10. Соколова Т. А., Трофимов С. Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен. Тула: Гриф и К, 2009. 172 с.

PHYSICO-CHEMICAL METHODS FOR STUDYING THE BEHAVIOR OF POLLUTANTS IN THE SOILS OF UDMURTIA

Karpova A. Yu., Shumilova M. A., Petrov V. G.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Udmurtia is part of the Volga Federal District and is part of the Ural economic region. The republic has a well-developed industrial sector: metallurgy, mechanical engineering, metalworking, which includes electroplating industry. Industrial wastes entering the environment are salts and oxides of heavy metals such as copper, zinc, chromium, cadmium, arsenic and others. The soil cover is a natural environmental filter of industrial pollution. Under laboratory conditions, modeling the effects of precipitation in the form of rain on a layer of the sod-podzolic soil contaminated with heavy metals allowed us to obtain soil filtrates with different content of pollutants. Their degree of excretion from the soil was calculated on the basis of the established concentrations of pollutants in the filtrates. It has

been established that metals in cationic form are well retained by the soil. The degree of release of heavy metals in the form of oxides was, %: Cu(II) – $(2.10...4.38) \cdot 10^{-3}$; Zn(II) – $(0.11...0.87) \cdot 10^{-3}$; Mn(II) – $5.44 \cdot 10^{-3}$; Cd(II) – $(0...0.00152) \cdot 10^{-3}$; Cr(III) – $(0.00531...0.0274) \cdot 10^{-3}$ from initial content. The degree of release of heavy metals in anion form was, %: KMnO_4 – $61.20 \cdot 10^{-3}$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – $1.32...1.38$; NaAsO_2 – $1.08...8.74$ from initial content. Thus, the degree of release of heavy metal cations is on average 2-3 orders of magnitude lower than that of metals in anionic form: Cu (II), Zn (II), Mn (II), Cd (II), Cr (III) cations are adsorbed soils are much better than bichromate and arsenite anions. The mobility of the dichromate ion in the soil is significantly higher than the mobility of other pollutants and close to the mobility of the arsenite ion. The soil absorbing complex has a low affinity for metals in the form of anions, i.e. they are practically not fixed by the soil, seeping through it, and fall into the groundwater and further along the circulation of substances into the environment. The peculiarities of the “soil-metal” interaction should be taken into account when conducting environmental monitoring of contaminated areas.

KEYWORDS: sod-podzolic soils, cations, anions, heavy metals, soil pollution.

REFERENCES

1. *Khimicheskoe zagryaznenie pochv i ikh okhrana. Slovar'-spravochnik* [Chemical contamination of soil and their protection. Vocabulary]. Pod red. D.S. Orlova, M.S. Malininoy. Moscow: Agropromizdat Publ., 1991. 303 p.
2. Orlov D. S., Sadovnikova L. K., Lozanovskaya I. N. *Ekologiya i okhrana biosfery pri khimicheskoy zagryaznenii* [Ecology and protection of the biosphere during chemical pollution]. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 2002. 334 p.
3. Vodyanitsky Yu. N. *Izucheniye tyazhelykh metallov v pochve* [Study of heavy metals in the soil]. Moscow: GNU Pochvennyy institut im. V.V. Dokuchaeva RASKhN Publ., 2005. 111 p.
4. Petrov V. G., Shumilova M. A. Sposob izucheniya v laboratornykh usloviyakh podvizhnosti tekhnogennykh zagryazneniy v pochve [Way of studying in laboratory conditions of mobility of technogenic pollutants in soil]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2012, vol. 14, no. 2, pp. 257-260.
5. *MU 2.1.7.730-99 Gigienicheskaya otsenka kachestva pochvy naseleennykh mest* [Methodical instructions 2.1.7.730-99. Hygienic assessment of soil quality in populated areas]. Moscow, 1999. 32 p.
6. *GN 2.1.7.2041-06 Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v pochve. S izmeneniyami* [The maximum permissible concentration (MPC) of chemicals in the soil. Introduced]. Moscow, 2006. 15 p.
7. *GOST 17.4.4.02-84 Okhrana prirody (SSOP). Pochvy. Metody otbora i podgotovki prob dlya khimicheskogo, bakteriologicheskogo, gel'mintologicheskogo analiza. Pereizdanie* [GOST 17.4.4.02-84 Protection of Nature (SSOP). Soils. Methods of sampling and sample preparation for chemical, bacteriological, helminthological analysis. Reissue]. Moscow, 2008.
8. *M-02-902-125-2005 Metodika kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Opredeleniye As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn (kislotorastvorimyye formy) v pochvakh i donnykh otlozheniyakh atomno-absorbtsionnym metodom* [M-02-902-125-2005 Methods of quantitative chemical analysis. Definition of As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn (acid soluble forms) in soils and bottom sediments by atomic absorption]. Moscow, 2005.
9. Petrov V. G., Shumilova M. A., Karpova A. Yu., Aleksandrov V. A., Nabokova O. S., Novikova N. V., Lebedeva M. G. Sovershenstvovanie sistemy ekologicheskogo monitoringa opasnykh promyshlennykh ob"ektov s uchetom osobennostey povedeniya zagryaznyayushchikh veshchestv v okruzhayushchey srede [Improving the environmental monitoring system of hazardous industrial facilities taking into account the behavior of pollutants in the environment]. *V sbornike statey «Mekhanika i fiziko-khimiya geterogennykh sred, nanosistem i novykh materialov»* [In the collection of articles «Mechanics and Physico-Chemistry of Heterogeneous Media, Nanosystems, and New Materials»]. Izhevsk: IM UrO RAN Publ., 2015, pp. 365-379.
10. Sokolova T. A., Trofimov S. Ya. Sorbtsionnyye svoystva pochv. Adsorbtsiya. Kationnyy obmen [Sorption properties of soils. Adsorption. Cation exchange]. Tula: Grif i K Publ., 2009. 172 p. <http://window.edu.ru/resource/218/69218/files/SorptionProperties.pdf>

Карпова Алина Юрьевна, кандидат сельскохозяйственных наук, научный сотрудник,
Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(912)8518086, e-mail: alinap30@yandex.ru

Шумилова Марина Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(912)8748107, e-mail: mashumilova@mail.ru

Петров Вадим Генрихович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,
Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(909)0613491, e-mail: petrov@udman.ru