

ВЛИЯНИЕ БИОЧАРА НА ФРАКЦИОННО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ МЕДИ В ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

Т.В. Бауэр¹, Т.М. Минкина², С.С. Манджиева² А.Г. Федоренко^{1,2}

¹ *Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

В настоящее время серьёзную опасность для окружающей среды представляет загрязнение тяжелыми металлами (ТМ). Металлы не подвержены биодegradации с течением времени, за счёт чего они способны накапливаться в объектах окружающей среды и нести опасность для разных трофических звеньев [1]. Загрязнение ТМ приводит к ухудшению качества почвы и потере почвенных функций [2, 3], что представляет опасность для здоровья человека [4, 5]. Поэтому ремедиация почв, загрязнённых ТМ, стала важной и широко изучаемой проблемой во всем мире [6–8].

В последнее время разрабатываются и испытываются различные способы очистки почв от ТМ и приемы предотвращения их миграции в сопредельные среды. В частности, для иммобилизации ТМ в почве широко используются углеродистые сорбенты (например, активированный уголь и биочар), к которым относятся продукты термической обработки материалов растительного и животного происхождения, а также некоторые промышленные отходы. Благодаря большой площади удельной поверхности и высокой пористости, их внесение в почву снижает биодоступность загрязняющих веществ [9, 10], а также токсичность и биоаккумуляцию живыми организмами [11]. В последнее время все более популярным становится использование биочара (биоугля), который обладает близкими с активированным углем сорбционными свойствами, но значительно дешевле [12, 13]. Биочар – твердый высокоуглеродистый материал, полученный путем термического разложения биомассы в условиях полного или частичного отсутствия кислорода [14]. Он обладает техническими преимуществами, такими как широкие источники сырья, низкая стоимость, экологическая безопасность и широкомасштабное внедрение. Биочар признан «зеленым» экономически эффективным мелиорантом для восстановления окружающей среды [15], для стабилизации ТМ в почвах и для снижения их накопления растениями [16, 17]. Помимо иммобилизации поллютантов его внесение оказывает положительное влияние на химические свойства почвы, такие как изменения pH, емкости катионного обмена, содержания элементов питания [18], что является важным преимуществом такого типа ремедиации [19].

Цель работы – изучить эффективность внесения биочара на иммобилизацию меди в почве, подверженной загрязнению, с использованием комбинированной схемы фракционирования.

Исследования были проведены в условиях модельного опыта на луговой тяжелосуглинистой почве (слой 0–20 см), отобранной в пойме реки Северский Донец (Каменск-Шахтинский район Ростовской области). Исследуемая почва характеризуется следующими физическими и химическими свойствами: Сорг – 4.3 %; pH – 7.5; обменные катионы ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) – 38.1 cM(+)/кг; CaCO_3 –0.6 %; содержание физической глины – 55.8 %, ила – 32.0 %, Cu – 43.7 мг/кг. К почве был добавлен углеродистый сорбент в дозе 2,5_{масс} %, что в пересчете на 20-см-ый пахотный слой почвы соответствует примерно 500 кг/100 м² или 50 т/га.

В качестве загрязняющего вещества использовали Cu в дозе 10 (1320 мг/кг) ОДК [20] из расчета на чистый элемент. Перед закладкой опыта образцы почвы были высушены, измельчены до размера частиц менее 1 мм, корни растений и крупные включения удалены. Навески почвы массой по 1000 г. помещали в сосуды объемом 2 л. Затем вносили оксид Cu в сухом виде и тщательно перемешивали стеклянной палочкой. После 6 месяцев инкубации почвы с металлом в сосуды вносили биочар в дозе 1 % и 2,5 %, что в пересчете на 20-см-ый пахотный слой почвы соответствует примерно 200 кг/100 м² и 500 кг/100 м² или 20 т/га и 50 т/га. После внесения сорбента модельный эксперимент длился месяц, после чего сухую почву снова измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм для дальнейших анализов. Опыт заложен в 3-х кратной повторности при естественном освещении. На протяжении всего эксперимента в сосудах поддерживалась оптимальная влажность – 60 % от полной влагоемкости.

В качестве сорбента использовался биочар, произведенный пиролизом берёзовой древесины на ретортных установках, ГОСТ 7657–84 [21] марка А, сорт 1 (температура пиролиза 550 °С, фракции биоугля 3–5 мм). Измерения площади удельной поверхности и пористости, выполненные на волюметрическом анализаторе «ASAP 2020» по методу низкотемпературной адсорбции азота, показали следующие величины: удельная площадь поверхности – 540 м²/г; общий объем пор: – 0,81 см³/г; объем микропор (<2нм) – 0,63 см³/г, мезопор (2–500нм) – 0,04 см³/г, макропор (>500нм) – 0,14 см³/г.

Площадь поверхности биочара, помимо методов низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, была исследована при помощи методов лазерной сканирующей конфокальной микроскопии (3D-сканирующий лазерный микроскоп (Keyence VK-9700) с длиной волны фиолетового лазера 408 нм, что позволяет различать детали в трех плоскостях с разрешением до 200–300 нм. При помощи данного метода были построены 3d модели микрорельефа образца биочара (рис. 1). Учитывая, что размер макропор составляет 500 нм и более, можно сопоставить величины площади поверхности, измеренные оптическим и сорбционным способами. Измерение площади поверхности проводилось путем вычисления среднего значения площади одинаковых участков образца размером 10x10 мкм (красный квадрат), размещенных в пределах исследуемой области случайным образом. Образец измерялся в 10-ти кратной повторности. Установлено, что образец биочара имеет достаточно большую площадь интегральной поверхности $-797,439 \pm 81 \mu\text{m}^2$.

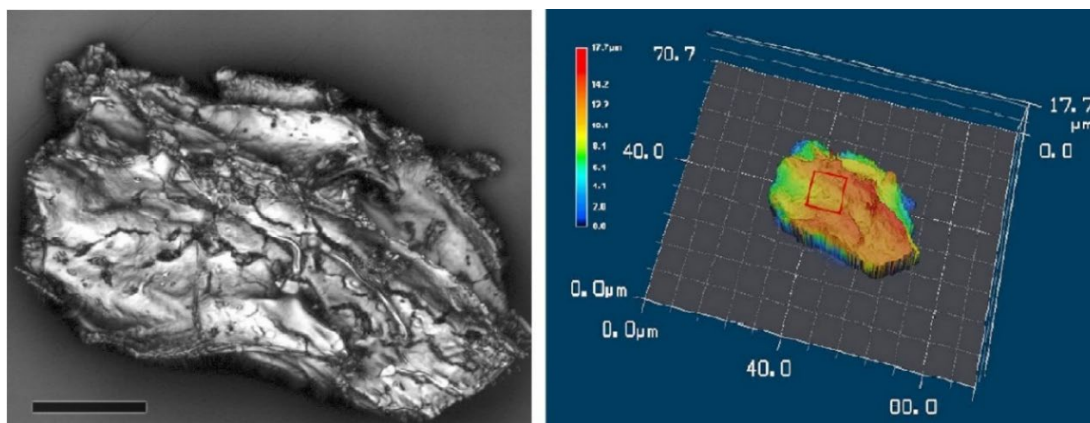


Рис. 1. Изображение биочара и его трехмерная модель микрорельефа полученные при помощи 3D-сканирующего лазерного конфокального микроскопа. Масштабный отрезок – 10 μm .

Для изучения механизмов иммобилизации Си в луговой почве при внесении углеродистого сорбента использована комбинированная схема фракционирования [22], которая позволяет более полно по сравнению с другими методами последовательных селективных экстракций определять состав непрочно связанных (НС) и прочно связанных (ПС) соединений ТМ и дает возможность проследить за изменением прочности связи металла с основными почвенными компонентами. Данная схема основана на сочетании результатов, полученных по методу Тессье [23] и параллельных экстракций [24]. Содержание металла в составе фракций, входящих в группы НС и ПС соединений, найдено аналитическим методом и расчетным путем (рис. 2).

На основе комбинированной схемы фракционирования изучена эффективность применения биочара в целях ремедиации загрязненных почв. Анализ изменения фракционно-группового состава соединений Си в почве в условиях ремедиации позволяет глубже проанализировать механизм воздействия сорбента на иммобилизацию металла, изучить перераспределение соединений металла и направленность процессов их трансформации.

В незагрязненной луговой почве (контроль) наблюдается (табл. 1) преобладание прочно связанных соединений Си (92 % от суммы фракций), которое обеспечивается, главным образом, удержанием металла первичными и вторичными минералами (66 %). Подвижность Си в почве невысока (8 %) и представлена в основном специфически сорбированными соединениями металла.

При искусственном загрязнении почвы не только возрастает содержание всех форм Си, но их соотношение изменяется в сторону повышения содержания НС соединений (до 38 %) (табл. 1). В большей степени увеличивается содержание комплексных и специфически сорбированных на оксидах Fe и Mn соединений металла. В составе ПС соединений Си сохраняется преобладание фракции металла, связанной с алюмосиликатами. Однако ее относительное содержание в условиях техногенной нагрузки уменьшается до 41 %. Органическое вещество принимает активное участие в удерживании Си как в прочно, так и в непрочно связанном состоянии.

Внесение биочара вызвало изменения в соотношении формируемых групп соединений металла и входящих в их состав фракций (табл. 1). Исследования показали, что сорбент оказывает существенное влияние на трансформацию соединений Си в почве. На всех вариантах опыта с внесением сорбента отмечается снижение подвижности металла за счет образования ПС соединений.

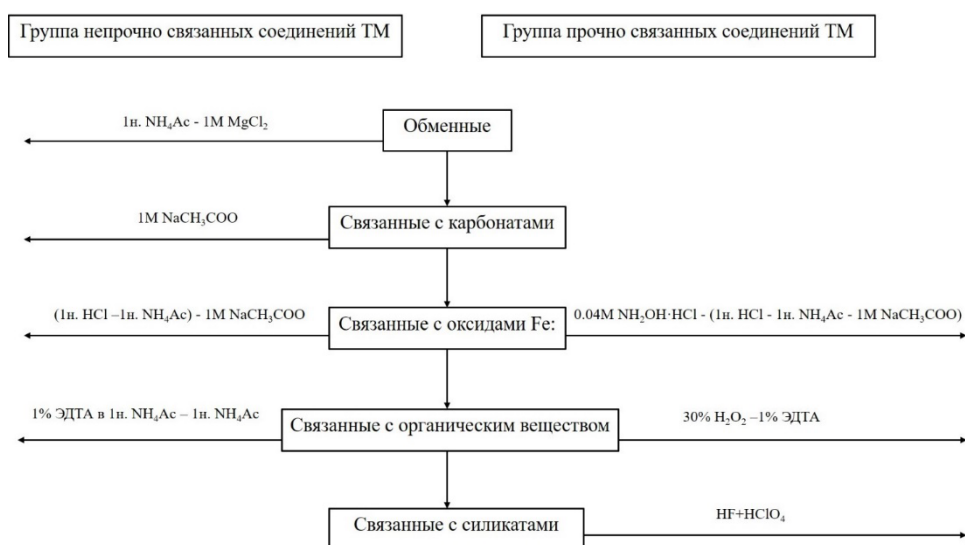


Рис. 2. Комбинированная схема фракционирования соединений ТМ в почве (Минкина и др., 2013)

Таблица 1. Распределение Cu по формам и группам соединений в луговой почве модельного опыта в присутствии биочара

Варианты опыта	НС соединения				ПС соединения с			Сумма фракций	НС/ПС, % от суммы
	Обменные	Комплексные	Специфически сорбированные на карбонатах	на (гидр) оксидах Fe и Mn	органическим веществом	(гидр) оксидами Fe и Mn	силикатами		
Контроль	<u>0,2</u> 0	<u>0,8</u> 2	<u>1,6</u> 4	<u>0,7</u> 2	<u>8,3</u> 19	<u>3,2</u> 7	<u>28,9</u> 66	43,7	8/92
Cu	<u>27,1</u> 2	<u>216,4</u> 16	<u>81,2</u> 6	<u>189,3</u> 14	<u>175,8</u> 13	<u>108,3</u> 8	<u>554,5</u> 41	1352,6	38/62
Cu + 1 % биочар	<u>13,6</u> 1	<u>122,4</u> 9	<u>68,1</u> 5	<u>108,8</u> 8	<u>271,9</u> 20	<u>136,1</u> 10	<u>639,3</u> 47	1360,2	23/77
Cu + 2,5 % биочар	<u>9,4</u> 1	<u>67,4</u> 5	<u>53,9</u> 4	<u>57,6</u> 4	<u>350,9</u> 26	<u>121,3</u> 9	<u>687,4</u> 51	1347,9	14/86

При внесении биочара в дозе 2,5 % относительное содержание НС соединений металла практически приближается до уровня контроля. Одновременно происходит перераспределение фракционно-группового состава металла. В составе ПС соединений Cu при внесении углеродистого сорбента в загрязненные почвы наблюдается повышение, как в абсолютных, так и в относительных концентрациях металла во всех фракциях.

В большей степени отмечается увеличение содержания металла во фракции, связанной с органическим веществом (до 13 %). Такая тенденция может быть связана с привнесением органического вещества в почву, которое довольно активно сорбирует ионы Cu. На одну-две трети уголь состоит из аморфного углерода, часть которого выгорает в процессе активации с образованием пор различных размеров, что обуславливает не только наличие большой удельной сорбирующей поверхности, но и приводит к увеличению содержания органического вещества в почве [25]. В свою очередь, увеличение содержания органического вещества в почве за счет добавления биочара может трансформировать лабильную Cu в менее подвижные фракции, например, связанную с органическим веществом. Функциональные группы (например, – OH, – COOH, – C = O- и C = N), присутствующие на поверхности биочара, также участвуют во взаимодействии с металлом с образованием комплексов, которые увеличивают специфическую адсорбцию металла. Содержание остаточной фракции также имеет тенденцию к увеличению, что свидетельствует о более прочном закреплении металла в почве в присутствии сорбента.

Таким образом, внесение высокопористого углеродистого сорбента (биочара) в загрязненную почву привело к иммобилизации подвижных соединений Cu. С увеличением дозы внесения сорбента данные изменения в содержаниях HС соединений металла более выраженные. Наибольшую роль в прочном закреплении Cu играет органическое вещество.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-34-60041.

ЛИТЕРАТУРА

- Kabata-Pendias A. (2011). Trace Elements in Soil and Plants. CRC Press, Boca Raton, 548 p.
- Schlöter M., Nannipieri P., Sørensen S.J., Elsas J.D.V. Microbial indicators for soil quality. Biology and Fertility of Soils. 2017. Vol. 54. P. 1–10.
- Wang Y., Wang R., Fan L., Chen T., Bai Y., Yu Q., Liu Y. Assessment of multiple exposure to chemical elements and health risks among residents near Huodehong lead-zinc mining area in Yunnan, Southwest China. Chemosphere. 2017. Vol. 174. P. 613–627.
- Wood J.L., Tang C., Franks A.E. Microbial associated plant growth and heavy metal accumulation to improve phytoextraction of contaminated soils. Soil Biology and Biochemistry. 2016. Vol. 103. P. 131–137.
- Shen F., Liao R., Ali A., Mahar A., Guo D., Li R., Sun X., Awasthi M.K., Wang Q., Zhang Z. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in soil near a Pb/Zn smelter in Feng county, China. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2017. Vol. 139. P. 254–262.
- Zota A.R., Willis R., Jim R., Norris G.A., Shine J.P., Duvall R.M., Schaidler L.A., Spengler J.D. Impact of mine waste on airborne respirable particulates in Northeastern Oklahoma, United States. Journal of the Air & Waste Management Association. 2009. Vol. 59 (11). P. 1347–1357.
- Violante A., Cozzolino V., Perelomov L., Caporale A.G., Pigna M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. Journal of Soil Science and Plant Nutrition. 2010. Vol. 10. P. 268–292.
- Ju W.L., Liu L.Q., Fang L.C., Cui Y.X., Duan C.J., Wu H. Impact of co-inoculation with plant-growth-promoting rhizobacteria and rhizobium on the biochemical responses of alfalfa-soil system in copper contaminated soil. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2019. Vol. 167. P. 218–226.
- Ahmad M., Usman A.R.A., Al-Faraj A.S., Ahmad M., Sallam A., Al-Wabel M.I. Phosphorus-loaded biochar changes soil heavy metals availability and uptake potential of maize (*Zea mays* L.) plants. Chemosphere. 2018. Vol. 194. P. 327–339.
- Houben D., Evrard L., Sonnet P. Beneficial effects of biochar application to contaminated soils on the bioavailability of Cd, Pb and Zn and the biomass production of rapeseed (*Brassica napus* L.) Biomass Bioenergy. 2013. Vol. 57. P. 196–204.
- Wang H-T., Ding J., Chi Q. – Q., Li G., Pu Q., Xiao Z-F., Xue X-M. The effect of biochar on soil-plant-earthworm-bacteria system in metal(loid) contaminated soil. Environmental Pollution. 2020. Vol. 263, Part B, 114610.
- Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim J.E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S.S., Ok Y.S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review, Chemosphere. 2014. Vol. 99. P. 19–33.
- Huggins T.M., Haeger A., Biffinger J.C., Ren Z.J. Granular biochar compared with activated carbon for wastewater treatment and resource recovery. Water research. 2016. Vol. 94. P. 225–232.
- Cao X., Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. Bioresource Technology. 2010. Vol. 101. P. 5222–5228.
- Rees F., Simonnot M.O., Morel J.L. Short-term effects of biochar on soil heavy metal mobility are controlled by intra-particle diffusion and soil pH increase. European Journal of Soil Science. 2014. Vol. 65. P. 149–161.
- Lomaglio T., Hattab-Hambli N., Miard F., Lebrun M., Nandillon R., Trupiano D., Scippa G.S., Gauthier A., Motelica-Heino M., Bourgerie S., Morabito D. Cd, Pb, and Zn mobility and (bio) availability in contaminated soils from a former smelting site amended with biochar Environ. Environmental Science and Pollution Research. 2017. Vol. 25. P. 25744–25756.
- R.V. Poucke, J. Ainsworth, M. Maesele, Y.S. Ok, E. Meers, F.M.G. Tack Chemical stabilization of Cd-contaminated soil using biochar. Applied Geochemistry. 2018. Vol. 88. P. 122–130.
- Warnock D.D., Lehmann J., Kuyper T.W., Rillig M.C. Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms. Plant and Soil. 2007. Vol. 300. P. 9–20.
- Laird D.A., Fleming P., Davis D.D., Horton R., Wang B., Karlen D.L. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil, Geoderma 158 (2010) 443–449.
- ГН 2.1.7.2511–09 Ориентировочно допустимые концентрации химических веществ в почве, утвержденные Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 18 мая 2009 года
- ГОСТ 7657–84 Уголь древесный. Технические условия. – М.: Изд-во Стандартов, 1976. – 7 с.
- Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Манджиева С.С., Назаренко О.Г., Бурачевская М.В., Антоненко Е.М. Фракционно-групповой состав Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов (район Новочеркасской ГРЭС). Почвоведение. 2013. №. 4. С. 414–425.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry. 1979. Vol. 51(7). P. 844–850.
- Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Burachevskaya M.V., Bauer T.V., Sushkova S.N. Method of determining loosely bound compounds of heavy metals in the soil // MethodsX. 2018. Vol. 5. P. 217–226.
- O'Connor D., Peng T., Zhang J., Tsang D.S.W., Alessi D.S., Shen Z., Bolan N.S., Hou D. Biochar application for the remediation of heavy metal polluted land: A review of in situ field trials. Science of The Total Environment. 2018. Vol. 619. P. 815–826.