

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДИСТОГО СОРБЕНТА НА ПОДВИЖНОСТЬ ЦИНКА В ПОЧВЕ

*М.В. Бурачевская, Т.В. Бауэр, В.С. Цицашвили, И.П. Лобзенко, П.Д. Погоньшев*

*Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Россия*

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время остро стоит проблема загрязнения почв химическими соединениями различного класса. Среди загрязняющих веществ тяжелые металлы (ТМ) имеют особое экологическое и биологическое значение. Даже биофильные микроэлементы такие как, например, Zn, при значительных концентрациях в окружающей среде переходят в разряд загрязняющих веществ. Данный металл входит в число приоритетных загрязняющих веществ почв Ростовской области (Minkina et al. 2012).

Наиболее распространенные методы ремедиации загрязненных почв *in situ* основаны на удалении ТМ или их связывании. Обработка почвы путем внесения в нее сорбентов и / или мелиорирующих добавок позволяет обеспечить связывание ТМ, приводящее к уменьшению их подвижности и биологической доступности, все шире применяется в современных технологиях ремедиации (Bezuglova et al., 2018). Для этих целей в качестве сорбентов используют широкий ряд природных минеральных и органических веществ, отходов промышленности и сельского хозяйства, а также специально разработанных материалов (Koptsik, 2014; Pukalchik et al., 2018).

Углеродистые сорбенты – продукт термической обработки (пиролиза) растительных материалов и некоторых промышленных отходов (Mohan et al., 2006). Возможности использования углеродистых сорбентов для прочного закрепления загрязняющих веществ в почве способствует их чрезвычайно высокая стабильность в почве. Так, полупериод минерализации биочара (Т50) достигает 100 лет и более, а скорость минерализации активированного угля еще ниже (Zimmerman, 2019).

Углеродистые сорбенты (активированный уголь, биочар, сажа и другие) могут прочно связывать различные загрязняющие вещества в почве, поскольку обладают большой сорбционной способностью (Pukalchik et al., 2018). Удельная площадь поверхности пор углеродистых сорбентов велика и варьируется в интервале 400–2000 м<sup>2</sup>/г, сорбционная емкость – 200–980 г./кг (Sokolov, Kamakhina, 2011; Зиннатшина и др., 2018). Биочар является пористым богатым углеродом продуктом с низкой плотностью, полученный в результате термической обработки органического материала при недостатке или отсутствии кислорода воздуха. Органическая часть биочара представлена слоями ароматических колец, богатых углеродом. В отличие от графита, имеющего похожую структуру, слои ароматических колец биочара менее выровнены относительно друг друга. Для производства биочара используют отходы разного рода: древесины, стеблей, листьев, шелухи сельскохозяйственных растений. Это значительно удешевляет данный продукт, однако при этом качество получаемого биочара зависит от исходного сырья.

Биочар химически инертен и стабилен, имеет высокую абсорбционную способность и огромную пористость (Kishimoto, Sugiura, 1985). Благодаря данным характеристикам биочар широко известен как эффективное средство для ремедиации загрязненных почв. Показано, что внесение в почвы (*sandy loam paddy soil*) биочара из рисовой соломы и древесины бамбука также существенно снижало концентрацию подвижных форм Cd, Cu, Pb и Zn в почве (Lu et al., 2017). Несмотря на множество проведенных в последние годы исследований как в лабораторных, так и в полевых условиях (Puga et al., 2015; O'Connor et al., 2018), понимание влияния на почву высокозольных сорбентов все же ограничено, в связи с отсутствием достаточных данных по их долгосрочному эффекту на свойства почвы (Hunt et al, 2010). В основном, исследования по действию углеродистых сорбентов проводились на бедных песчаных и кислых почвах. Остается актуальным вопрос в изучении свойств углеродистых сорбентов, эффективность их применения на черноземах.

Цель работы – изучить влияние внесения биочара на подвижность Zn в черноземе обыкновенном.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для закладки модельного опыта отбирался верхний слой (0–20 см) чернозема обыкновенного карбонатного (Нарліс Чернозем, по классификации WRB, 2015) целинного участка, находящемся вдали от возможных источников загрязнения. Исследуемый образец почвы обладает следующими физико-химическими свойствами: рН – 7.3; 48.1 % физической глины (частиц с диаметром < 0,01 мм), 28.6 % ила (частиц с диаметром < 0,001 мм), содержание органического углерода 3.7 %; карбонатов – 0.1 %; ЕКО почвы – 36 сМ(+)-кг<sup>-1</sup>.

Состав обменных оснований вместе со значительным содержанием органического вещества, наличием высокодисперстных мицеллярных форм карбонатов и лессовидным характером почвообразующих пород обусловили благоприятные физические свойства чернозема обыкновенного: водо- и воздухопроницаемость, неплотное сложение и большую влагоемкость.

В сосуды с дренажем помещали по 1 кг почвы, просеянной через сито диаметром ячеек 2 мм, добавляли водный раствор нитрата Zn. Доза внесения металла 5 ОДК (220 мг/кг, ГН 2.1.7.2511/09). Через 2 месяца после закладки опыта в загрязненную почву добавляли сорбент. В качестве сорбента вносили биочар. Инкубация проходила при температуре +20–22 °С и естественном освещении. Опыт был заложен по следующей схеме: 1) контроль (почва без загрязнения); 2) Zn 1100 (почва с внесением металла в дозе 5 ОДК – 1100 мг/кг); 3) Zn 1100 + 1 % биочара; 4) Zn 1100 + 2,5 % биочара; 5) Zn 1100 + 5 % биочара. Опыт проводился в 3-х повторностях.

Для определения непрочно связанных соединений Zn в почве применялись параллельные экстракции, позволяющие определять: обменные формы (1 н. ацетатно-аммонийный буфер (ААБ) с pH 4,8); комплексные формы (по разнице между результатами экстракции 1 % ЭДТА в ААБ с pH 4,8 и ААБ); специфически сорбированные (по разнице между результатами экстракции 1 н. HCl и 1 н. ААБ) (Minkina et al., 2018). Суммарное содержание обменных, комплексных и специфически сорбированных соединений составляет группу непрочно связанных (НС) соединений. Содержание металла в экстрактах было определено с помощью ААС. Валовое содержание Zn в почве определяли рентген-флуоресцентным методом с использованием спектроскана «МАКС-GV».

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Общее содержание Zn в исследуемой почве соответствует фоновому содержанию в черноземах и не превышает ОДК (Minkina et al. 2012) (табл. 1). Содержание обменных соединений Zn в черноземе обыкновенном не превышает 3 % от общего содержания (табл. 1).

Таблица 1. Содержание обменных, комплексных и специфически сорбированных форм Zn в почве модельного опыта, мг/кг

Вариант опыта	Непрочно связанные соединения металла			Общее содержание, мг/кг
	обменные	комплексные	специфически сорбированные	
Контроль	2,3±0,2*	1,1±0,1	9,6±0,9	84,30±7,6
Zn 1100	165,5±14,9	70,9±6,4	248,2±22,3	1182,00±106
Zn 1100+1 % биочара	94,6±8,5	35,5±3,2	177,5±16,0	1183,00±110
Zn1100+2,5 % биочара	21,2±1,9	23,6±2,1	117,8±10,6	1178,00±101
Zn 1100+5 % биочара	4,7±0,4	5,9±0,5	35,6±3,2	1185,00±100
	ПДК 23,0 (ГН 2.1.7.2041–06)			ОДК 220,0 (ГН 2.1.7.2511/09)

\* – ошибка средней

При внесении соединений Zn в почву происходит увеличение валового содержания металла, а также обменных, комплексных и специфически сорбированных форм. При загрязнении почвы Zn наблюдается наибольший рост обменных форм металла (до 14 %), что отражает склонность Zn к ионному обмену в почве.

Как и в незагрязненном образце, при загрязнении непрочно связанные соединения металла представлены в основном его специфически сорбированными формами (табл. 1). При загрязнении увеличивается в большей степени относительное содержание наиболее мобильных форм – обменных (на 11 %) и комплексных (на 5 %). Zn обладает слабой комплексообразующей способностью с органическим веществом (Minkina et al., 2017; Bauer et al., 2018; Burachevskaya et al., 2018). При одинаковом pH 1г гуминовых кислот смог связать 0,995 мг-экв Zn и 2,390 мг-экв Cu, хотя первого элемента было в системе в 2 раза больше второго (Piccolo, Stevenson, 1982). Рядом исследователей отмечено, что Zn более склонен к взаимодействию с минеральными почвенными компонентами (Kabata-Pendias, 2011; Minkina et al., 2017; Burachevskaya et al., 2018).

При внесении углеродистого сорбента в загрязненную металлом почву происходят заметные изменения в содержании и составе непрочно связанных форм. На вариантах опыта с внесением биочара отмечается снижение подвижности соединений металла. Отмечается снижение подвижности Zn: обменных форм на 6–13 %, комплексных форм на 3–5 %, специфически сорбированных на 6–18 %. Уменьшение подвижности металла возрастало с повышением дозы внесения углеродистого сорбента (табл. 1). На варианте с внесением 1100 мг/кг металла, уже на дозе 2,5 % биочара уровень содержания обменных форм Zn не превышал ПДК для почвы (23 мг/кг), что указывает на способность применяемого сорбента прочно закреплять на своей поверхности металл и уменьшать его мобильность в загрязненных почвах. Наибольшее снижение подвижности Zn наблюдалось при внесении 5 % биочара. Сорбент показал высокую эффективность применения на загрязненной почве.

В оценке подвижности ТМ в почве информативным показателем является относительное содержание обменных, комплексных и специфически сорбированных форм металла в группе непрочно связанных соединений. В незагрязненной почве установлено следующее распределение форм Zn в группе непрочно связанных соединений: специфически сорбированные > обменные > комплексные (табл. 2).

Таблица 2. Доля Zn в группе непрочно связанных соединений, % от группы

Вариант опыта	% от группы НС		
	обменные	комплексные	специфически сорбированные
Контроль	18	8	74
Zn 1100	34	15	51
Zn 1100+1 % биочара	31	12	58
Zn 1100+2,5 % биочара	13	14	72
Zn 1100+5 % биочара	10	13	77

Непрочно связанные соединения Zn представлены в основном его специфически сорбированными формами как в незагрязненном образце, так и при загрязнении (табл. 2). Следует отметить, что при загрязнении почвы доля специфически сорбированных форм Zn сокращается (до 51 % от группы непрочно связанных соединений), однако увеличиваются доли более мобильных форм – обменные и комплексные. Причем в распределении в группе для Zn характерно преобладание обменных форм соединений (до 34 %) (табл. 2).

Применение сорбентов на загрязненной почве восстанавливает соотношение в группе непрочно связанных соединений, близкое к незагрязненной почве, наиболее эффективным было применение дозы 5 % биочара (табл. 2).

Таким образом, содержание Zn в незагрязненной почве не превышает допустимых значений ОДК и фонового уровня для черноземов обыкновенных. Содержание обменных соединений не более 3 % от общего содержания. В группе непрочно связанных соединений следующее распределение Zn: специфически сорбированные > обменные > комплексные. При загрязнении почвы наблюдается увеличение содержания обменных, комплексных и специфически сорбированных форм соединений исследованного металла. Подвижные соединения Zn в основном представлены обменными и специфически сорбированными формами.

Благодаря высокопористой структуре биочара, его внесение в загрязненную почву привело к иммобилизации подвижных соединений металла. При загрязнении 1100 мг/кг Zn в присутствии биочара отмечена эффективность его применения уже на дозе внесения 2,5 %. Эффективность была показана снижением содержания обменных форм металла в почве и ниже уровня ПДК.

**Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-2244.2020.5**

#### ЛИТЕРАТУРА

- ГН 2.1.7.2041–06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве: Гигиенические стандарты. – Введ. 2006–04–01. – М.: Роспотребнадзор, 2006. – 15 с.
- ГН 2.1.7.2511/09, Ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве: Гигиенические стандарты. – Введ. 2006–07–01 – М.: Роспотребнадзор, 2006. – 10 с.
- Зиннатшина Л.В., et al. Влияние сорбентов на скорость биоремедиации и свойства почвы, загрязненной смесью нефтепродуктов // *Естественные и технические науки*. – 2018. – № 9(123). – С. 24–30.
- Bauer T., et al. Stabilization dynamics of easily and poorly soluble Zn compounds in the soil // *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. – 2018. – № 19. – P. 184–192
- Bezuglova O.S., Gorbov S.N., Tischenko S.A., Shimko A.E. Use of brown coal as a detoxifier of soils contaminated with heavy metals // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2018. – № 184. P. 232–238
- Burachevskaya M., et al. Chemical partitioning of Zn in soil: application of two sequential extraction procedures // *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. – 2018. – № 19. – P. 93–100.
- Hunt J., DuPont M., Sato D., Kawabata A. *Soil and Crop Management*. Dec. SCM-30. – 2010.
- Kabata-Pendias A. *Trace elements in soils and plants*. 4th ed. NW: CRC Press, Taylor and Francis Group. – 2011.
- Koptsik G.N. Problems and prospects concerning the phytoremediation of heavy metal polluted soils: A review // *Eurasian Soil Science*. – 2014. – № 47 (9). – P.923–939.
- Lu K., et al. Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil // *Journal of Environmental Management*. – 2017. – № 186(2). – P. 285–292
- Minkina T.M., Motusova G.V., Mandzhieva S.S., Nazarenko, O.G. Ecological resistance of the soil-plant system to contamination by heavy metals // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2012. – № 123, P. 33–40.
- 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. – № 5. – P. 217–226.
- Minkina T.M. et al. Heavy metals in the soil-plant system of the Don River estuarine region and the Taganrog Bay coast // *Journal of Soils and Sediments*. – 2017. – № 17(5). – P. 1474–1491.
- Mohan D., et al. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review // *Energy Fuels*. 2006. № 20(3). P. 848–889.
- O'Connor D. et al. Sulfur-modified rice husk biochar: A green method for the remediation of mercury contaminated soil // *Science of the Total Environment*. – 2018. – № 621. – P. 819–826
- Piccolo A., Stevenson F.J. Infrared spectra of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> complexes of soil humic substances // *Geoderma*. № 27. P. 195–208.
- Puga A.P., et al. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium // *Journal of Environmental Management*. – 2015. – № 159. P. 86–93
- Pukalchik M., Mercl F., Terekhova V., Tlustoš P. Biochar, wood ash and humic substances mitigating trace elements stress in contaminated sandy loam soil: Evidence from an integrative approach // *Chemosphere*. – 2018. – № 203. – P.228–238.
- Sokolov E.M., Kamakhina S.A. Influence of Moscow lignite basin soil on the development of plant crops // *New of Tula State University. Engineering Science*. – 2011. – № 6(2). – P. 521–530