

УДК 631.416.8

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОГО ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА “GEOPPLUS” С ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Юркова И.Н. Бугара А.М.

В настоящее время все большую актуальность приобретает разработка новых способов ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами и радионуклидами. Технологии, заключающиеся в снятии загрязненных слоев почвы, транспортировке и депонировании их в определенных местах, экстракции тяжелых металлов физико-химическими методами или иммобилизации являются высокочувствительными, негативно влияют на биологическую активность и физико-химические свойства почв и требуют специального оборудования.

Альтернативой этим технологиям может быть применение органо-минеральных гуминовых препаратов, полученных на основе озерного сапропеля. Озерный сапропель, в отличие от других видов подобного сырья, содержит широкий спектр биологически активных веществ, почвенных микроорганизмов и бактерий защитного типа действия [1].

С точки зрения взаимодействия с тяжелыми металлами (ТМ) наибольший интерес представляет основной компонент озерного сапропеля – гуминовые кислоты. Наличие в их молекулах ароматического каркаса, высокозамещенного функциональными группами, среди которых преобладают карбоксильные и гидроксильные, обуславливает их способность вступать в ионные и донорно-акцепторные взаимодействия, участвовать в окислительно-восстановительных и сорбционных процессах [2]. Как следствие, гуминовые вещества связывают тяжелые металлы и органические токсиканты и комплексы. Молекулярная масса гуминовых кислот, характеризующихся неоднородностью состава, по разным данным составляет от 700 до 200000 Да [3, 4]. От размеров и конфигурации частиц гуминовых кислот зависит их способность к миграции и комплексообразованию. Гуминовые кислоты сорбируются высокодисперсными минеральными частицами и тем самым закрепляют ТМ, с которыми активно комплексоуются, в твердой фазе почвы [5].

В ряду известных удобрений, получаемых на основе озерного сапропеля, наиболее эффективным препаратом нового поколения, сочетающим в себе лучшие качества предыдущих гуминовых препаратов, является комплексный органо-минеральный препарат “Geoplus”. В результате применения современных нанотехнологий при производстве препарата “Geoplus” сохраняется комплекс биологически активных веществ сапропеля и образуются более активные

низкомолекулярные цепочки гуминовых веществ, отличающиеся высокой сорбцией тяжелых металлов и радионуклидов и сродством к клеточным мембранам.

Наиболее распространенными тяжелыми металлами, загрязняющими почвы, являются кадмий и свинец. Поэтому цель данной работы заключалась в исследовании взаимодействия препарата "Geoplus" с кадмием и свинцом в водных растворах и почве.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования сорбционной активности препарата "Geoplus" по отношению к тяжелым металлам (ТМ) проводили в двух направлениях: сорбция ТМ в водных растворах (кадмий/свинец + раствор "Geoplus") и в почве.

В качестве источника ионов кадмия и свинца были использованы соли $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а. и $\text{PbNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, х.ч. в концентрации от 5 до 50 мг/л по кадмию и от 10 до 200 мг/л по свинцу. Максимальные концентрации кадмия и свинца в экспериментах соответствовали 10-кратному превышению ПДК. Препарат "Geoplus" представляет собой густую полидисперсную суспензию. Поэтому схема эксперимента включала определение сорбционной емкости как дисперсной фазы препарата, так и гуминовых кислот (ГК), находящихся в коллоидном состоянии.

Суспензию препарата "Geoplus" (1 об.% или 3,5 г сух. в-ва/л) перемешивали с растворами солей кадмия и свинца в течение 1 часа, а затем центрифугировали (10 минут, 3 тыс.об/мин), рН суспензий составлял 7,0-7,3 (рН смеси исходных растворов ТМ и "Geoplus"). Надосадочную жидкость делили на две части, в одной определяли содержание кадмия или свинца, а из второй осаждали гуминовые кислоты раствором CaCl_2 (1 мг/л). Образующийся гель ГК отделяли центрифугированием (20 мин, 3 тыс.об/мин). В надосадочной жидкости определяли остаточную концентрацию кадмия или свинца.

В экспериментах была использована модельная почва, бедная органическими веществами (1,8 % гумуса), содержащая 20% песка. В емкости с почвой (навеска 100 г) вносили растворы солей кадмия и свинца в концентрации 5, 10, 20, 30, 40, 50 мг Cd/кг и 10, 50, 100, 120, 170, 200 мг Pb/кг в двух повторностях. После высыхания почвы в одну часть образцов вносили раствор "Geoplus" (2 об.%), а вторую увлажняли таким же объемом воды. После 2-х суток экспозиции почву высушивали при температуре 20° С, измельчали и просеивали. Каждый образец делили на 2 части для определения валового содержания и "подвижных" форм металла [6].

Определение содержания тяжелых металлов в растворах, почве и биомассе растений проводилось методом атомно-адсорбционной спектрофотометрии на приборе ААS3N.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты сорбции кадмия и свинца дисперсной фазой и гуминовыми кислотами препарата "Geoplus" приведены на рис. 1 и 2. Как видно, ход кривых изотерм сорбции кадмия и свинца дисперсной фазой значительно отличался (рис. 1). Изотерма сорбции свинца соответствовала изотермам Ленгмюра, а кадмия носила

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОГО ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА

полимолекулярный характер, что может быть связано с различной сорбционной активностью комплексов Cd^{2+} - ГК и свободных ионов кадмия и согласуется с данными авторов [7, 8]. Насыщения сорбции в интервале исследованных концентраций ТМ не наблюдалось, что связано с более высокими значениями максимальной сорбционной емкости.

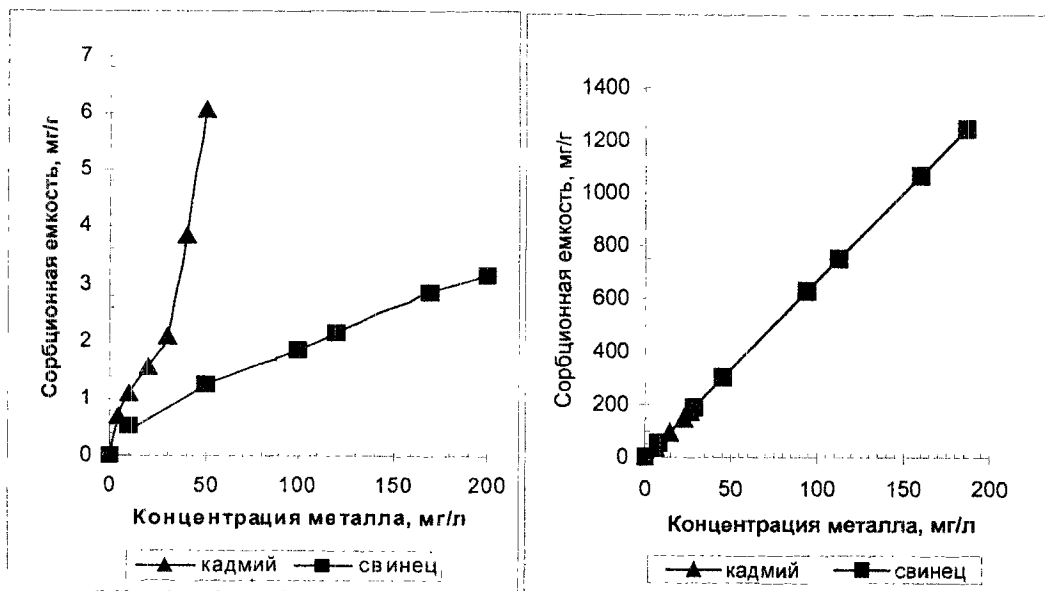


Рис. 1. Сорбция кадмия и свинца дисперсной фазой препарата "Geoplus".

Рис. 2. Сорбция кадмия и свинца гуминовыми кислотами препарата "Geoplus".

Как видно из результатов, представленных на рис. 2, сорбция на ГК более чем в 50-400 раз превышала сорбцию на дисперсной фазе. Это и не удивительно, если учесть, что в первом случае сорбция происходила только на поверхности дисперсной фазы, а в биополимерной молекуле ГК, благодаря ее "рыхлой" пространственной структуре, катионы имеют доступ ко всем центрам адсорбции. При этом, кривые зависимости сорбционной емкости ГК для кадмия и свинца практически сливались (рис. 2), что свидетельствует о неспецифической сорбции этих металлов функциональными группами ГК и подтверждается в работе [9].

Также как и в случае с сорбцией кадмия и свинца дисперсной фазой, сорбционная емкость ГК не достигала максимальных значений. Полученные нами величины сорбции кадмия и свинца были выше, чем таковые, полученные другими авторами на гуминовых препаратах или чистых ГК, выделенных из различных типов сырья [10]. Высокие значения сорбционной емкости ГК препарата "Geoplus" можно объяснить, с одной стороны, спецификой состава ГК, выделенных из сапропелей [11], а, с другой, высокой эффективностью гуматов за счет более активных низкомолекулярных цепочек гуминовых веществ, образующихся в результате нанопроцессов при производстве препарата "Geoplus".

Так, в работе [12] показано, что фракция ГК с молекулярной массой 1000-10000 Да связывает основную часть ионов кадмия. Авторами [11] было установлено, что именно в этой фракции энергия связи ГК и металла на порядок выше, чем во фракциях с меньшей и большей молекулярной массой. Это связано с тем, что в зависимости от фракционного состава в структуре ГК преобладают разные функциональные группы.

Сравнивая количество фенольных и карбоксильных групп, ответственных за комплексообразование ТМ, приведенное в анализе ГК различного происхождения [13], с полученными нами результатами, можно сделать вывод, что максимально возможные значения сорбционной емкости ГК значительно выше, чем экспериментально полученные нами.

Как видно из результатов, приведенных в таблице, в контрольных опытах (без "Geoplus") почвенный поглощающий комплекс сорбировал лишь незначительную часть ионов металлов, тогда как подвижными оставалось от 84 до 96% кадмия и 65-98% свинца.

Таблица.
Связывание свободных ионов металлов в почве препаратом "Geoplus"

Внесено ТМ, мг/кг	Контроль			"Geoplus" (2 об. %)		
	Валовое содержание, мг/кг	"Подвижные" формы		Валовое содержание, мг/кг	"Подвижные" формы	
		мг/кг	%		мг/кг	мг/кг
Кадмий						
5,0	6,1	5,1	84	5,8	0,05	0,9
10,0	11,3	9,6	85	11,0	0,06	0,5
20,0	21,7	18,7	86	20,9	0,17	0,8
30,0	32,0	28,2	88	31,7	0,25	0,8
40,0	43,8	40,7	93	42,2	0,42	1,0
50,0	54,3	52,1	96	51,3	0,62	1,2
Свинец						
10	11,3	7,3	65	10,8	0,15	1,4
50	51,2	37,4	73	51,9	1,3	2,5
100	101,8	81,4	80	97,3	3,2	3,3
120	122,4	105,3	86	118,8	7,4	6,2
170	174,5	164,0	94	170,6	14,2	8,3
200	204,7	200,6	98	202,3	20,2	10,0

Внесение препарата "Geoplus" в почву вызывало уменьшение свободных ионов кадмия до концентрации 0,05 мкг/кг (при валовом содержании 5,8 мг/кг) и 0,62 мг/кг (валовое содержание 51,3 мг/кг). Остаточное количество ионов свинца даже

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОГО ГУМИНОВОГО ПРЕПАРАТА

при внесении его в почву до 200 мг/кг под действием "Geoplus" уменьшалось почти в 10 раз.

Сорбция свободных ионов металлов, вносимых в почву, была значительно выше для свинца. Так, при внесении 50 мг Me/kg в контрольных опытах (без "Geoplus") подвижными оставалось 96% кадмия и только 73% свинца.

При сравнении содержания "подвижных" форм кадмия и свинца видно, что при одних и тех же концентрациях вносимых металлов в опытах с "Geoplus" оставалось значительно меньше свободных ионов кадмия. Вероятно, это связано с различной сорбционной активностью комплексов Cd^{2+} - ГК и Pb^{2+} - ГК. В пользу этого свидетельствуют и результаты сорбционной емкости дисперсной фазы "Geoplus" (рис. 1). По-видимому, сорбция комплексов Cd^{2+} - ГК имеет полимолекулярный характер не только на дисперсных частицах "Geoplus", но и почвы.

Такие высокие показатели влияния препарата "Geoplus" на комплекссообразование ионов кадмия и свинца в почве обусловлены идеальными условиями эксперимента: бедная органическими веществами и глинистыми минералами почва, с одной стороны, и высокая концентрация "Geoplus". Можно предположить, что и на реальных почвах, загрязненных тяжелыми металлами, применение препарата "Geoplus" в более низких концентрациях будет приводить к переходу свободных ионов ТМ в связанное, нетоксичное для растений состояние.

ВЫВОДЫ

Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что препарат "Geoplus" может быть перспективным средством для детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами. При этом, даже в условиях повышенного загрязнения (10-кратное превышение ПДК) концентрация "подвижных" форм уменьшается в 10-40 раз.

Список литературы

1. Кирейчева Л.В., Хохлова О.Б. Сапрпели: состав, свойства, применение. – М: ПОМА, 1998. –120 с.
2. Perdue E.M. Analytical constraints on the structural features of humic substances // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1984. – № 48. – P. 1435.
3. Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V., Kulikova N.A., Abbt-Braun G., Hesse S., Petrosyan S. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation.// *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – V. 37. – P. 2477.
4. Stevenson F J. Geochemistry of soil humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization.* // Eds. Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P. John Wiley & Sons. – New York, 1985. – P. 13.
5. Добровольский В.В. Биосферные циклы тяжелых металлов и регуляторная роль почвы // *Почвоведение.* – 1997. – №4. – С. 431-441.
6. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // *Почвоведение.* – 2002. – №6. – С. 682-692.
7. Эстрела-Льопис В.Р. Внеклеточные биополимеры *Chlorella vulgaris* Beijer. ЛАПГ-3 (Chlorophyta) в биокolloидных и биосорбционных процессах извлечения металлов из водных суспензий и растворов // *Альгология.* – 1999. – Т.9, №2. – С. 166.

8. Estrela-Llopis V.R., Yurkova I.N., Borodinova T.I. The heterocoagulation and biosorbption of particles and metal ion in the presence of surfactants / XII International conference "Surface forces". Zvenigorod, Russia. Abstract. – 2002. – P. 107.
9. Ладонин Д.В., Марголина С.Е. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами // Почвоведение. – 1997. – №7. – С. 801-811.
10. Холин Ю.В. Гумусовые кислоты как главные природные комплексообразующие вещества // Universitates. – 2001. – №4. – С.88-90.
11. Кирейчева Л.В., Хохлова О.Б. Сравнительный эффект гуминовых препаратов типа «Дарина» и сапропеля // Агрехимический вестник. – 2004. – №3. – С. 75-82.
12. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф. Фульвокислоты природных вод.- М., 2001. – 156 с.
13. Платонов В.В., Проскураков В.А., Савченков В.Е. и др. Гуминовые кислоты – эффективные сорбенты тяжелых металлов /III съезд Докучаевского общ-ва почвоведов Российской Академии наук. – 2002. – С. 76.

Поступила в редакцию 01.03.2006 г.