

А. С. Дурова¹, А. А. Гребёнкин², А. Н. Гребёнкин¹, Э. Л. Аким¹, Ю. И. Данилов³

¹ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна 191186 РФ, Санкт-Петербург, Большая Морская, 18

² ООО Естественные технологии 195279 РФ, Санкт-Петербург, Индустриальный пр., 44, к. 1

³ Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова 194021 РФ, Санкт-Петербург, Институтский пер., 5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЧВЕННЫХ МЕЛИОРАНТОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЧЕРНОЗЕМА, ЗАГРЯЗНЕННОГО ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© А. С. Дурова, А. А. Гребёнкин, А. Н. Гребёнкин, Э. Л. Аким, Ю. И. Данилов, 2020

Настоящая статья продолжает цикл работ, посвященных исследованиям по разработке технологии рекультивации почв, загрязненных солями металлов, относящихся к разному классу опасности (молибден, марганец, железо, хром). Изучено влияние двух типов мелиорантов (древесного угля и целлюлозно-минерального сорбента) на скорость самовосстановления биогенных внутрипочвенных процессов чернозема. Установлено, что эффективность мелиорантов при внесении в чернозем зависела в первую очередь от загрязнителя. Для эффективного применения исследуемых мелиорантов требуется увеличение норм внесения при использовании на глинистых и суглинистых почвах.

Ключевые слова: соли металлов, загрязнители, древесный уголь, целлюлозно-минеральный сорбент, мелиоранты, почва, чернозем.

Актуальность проблемы воздействия тяжелых металлов на почвенные микроорганизмы определяется тем, что именно в почве сосредоточена большая часть всех процессов минерализации органических остатков, обеспечивающих сопряжение биологического и геологического круговорота. Почва является экологическим узлом связей биосферы, в котором наиболее интенсивно протекает взаимодействие живой и неживой материи. На почве замыкаются процессы обмена веществ между земной корой, гидросферой, атмосферой, обитающими на суше организмами, важное место среди которых занимают почвенные микроорганизмы [1]. Возрастающее загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ) представляет угрозу для естественных биокомплексов и агроценозов. Тяжелые металлы существенным образом влияют на численность, видовой состав и жизнедеятельность почвенной микробиоты. Они ингибируют процессы минерализации и синтеза различных веществ в почвах, подавляют дыхание почвенных микроорганизмов, могут выступать как мутагенный фактор [2].

Почвы снижают токсичность металлов за счет своей буферности. Так, геохимические особенности, присущие черноземам, способствуют аккумуляции тяжёлых металлов за счет их внедрения в почвенный поглощающий комплекс, однако высокое содержание органического углерода и буферные свойства черноземов позволяют им «самоочищаться» от ряда тяжелых металлов. Однако скорость самоочищения снижается пропорционально ухудшению ее свойств и потери плодородия. Особенно актуальна эта проблема для орошаемых земель, большая часть которых приходится на районы черноземной зоны России: Центрально-Черноземный район, Поволжье, Северный Кавказ,

Южный Урал, Западная Сибирь. Без проведения профилактических мероприятий плодородие при орошении снижается и загрязненность прогрессирует. При максимальном загрязнении химическими веществами почва теряет способность к продуктивности, происходит потеря экологических функций и гибель экосистемы. Учитывая, что Россия занимает ведущее место в мире среди стран, на территории которых распространены черноземы, так как площади российских черноземов составляют 52% от мировых, проблема рекультивации таких почв является крайне актуальной [3].

Под рекультивацией обычно подразумевают восстановление первоначального плодородия ранее нарушенных земель. При рекультивации земель, загрязненных тяжелыми металлами, значительное внимание уделяется поддержанию и образованию в почве труднорастворимых соединений. Для этого используют искусственные и природные адсорбенты. Избирательная способность адсорбентов может быть ориентирована на определенные металлы, например, применение природного цеолита клиноптилолита значительно снижает поступление свинца, хрома, кадмия, меди, цинка в растения и т. п. [4].

В настоящей работе исследовалось влияние на загрязненные черноземы адсорбентов двух видов: древесного угля и минерально-целлюлозного сорбента, полученного из отходов целлюлозно-бумажного производства.

Объекты и методы исследований

Объектом исследования был чернозем типичный, отобранный с пахотных полей (Краснодарский край). В качестве мелиорантов были выбраны:

— биологический уголь — мелиорант, получаемый путем пиролиза различных органических

Таблица 1. Агрохимическая характеристика чернозема с пахотных полей (Краснодарский край) **

Гумус		рН сол.	Степень кислотности	P ₂ O ₅		K ₂ O		N — NO ₃ мг/кг почвы	N — NH ₄ мг/кг почвы	N общ %
%	Степень обеспеченности			мг/кг почвы	Степень обеспеченности	мг/кг почвы	Степень обеспеченности			
2,69	Низкая	6,1	Нейтральная	<25	Очень низкая	243	высокая	2.8	<5	0,14

** Для проведения экспериментов с черноземом в 2019 г были отобраны образцы почв с пахотных полей ООО «Мелиоратор», расположенного в Краснодарском крае. В таблице 2 приведена их усреднённая характеристика (смешанный образец с 3-х полей площадью более 40 га)

Таблица 2. Химическая характеристика древесного угля

Образец	рН водн.	P ₂ O ₅ общ. мг/кг	N общ. г/кг	K ₂ O г/кг	C общ. г/кг
Уголь	6,7–7,3	23,7	2,2	3	45

Таблица 3. Химический состав целлюлозно-минерального сорбента

Образец	рН водн.	целлюлоза (C ₆ H ₁₀ O ₅) г/кг	карбонат Ca(CaCO ₃) г/кг	оксид Al(Al ₂ O ₃) г/кг	оксид натрия (Na ₂ O) мг/кг	оксид калия (K ₂ O) мг/кг	Оксид магния MgO мг/кг	Оксид фосфора (P ₂ O ₅) мг/кг
Минерально-целлюлозный сорбент	7,4–7,8	705	286	8	40	10	40	10

материалов (отходов деревообрабатывающей промышленности, соломы и др.) при температуре от 300 до 800°C без доступа кислорода [5];

— минерально-целлюлозный сорбент «AG-sorb», полученный по специальной технологии из минерально-целлюлозного материала (ТУ 17.11.14–004–46251405–2018 «Материал композиционный целлюлозно-минеральный») [6].

В табл. 1–3 даны характеристики почвы и мелиорантов, применявшихся при проведении экспериментов.

Описание эксперимента

Лабораторный эксперимент проводился в течение 28 календарных дней при контроле температуры и влажности как воздуха, так и компостируемых образцов. В ходе эксперимента в лабораторных условиях образцы почвы равной массы (1 кг) были загрязнены солями, содержащими молибден, марганец, железо, хром (в 2-х концентрациях для каждого металла). Негативное влияние загрязняющих солей компенсировалось внесением двух типов почвенных мелиорантов. Результат сравнивался с чистыми незагрязненными образцами.

В ходе эксперимента контролировались следующие показатели: рН, скорость разложения льняной ткани (в каждом анализируемом образце), интенсивность выделения CO₂ (почвенное дыхание), содержание органического углерода. Часть показателей определялась в динамике, часть — в начале и в конце эксперимента.

Кислотность (рН и Ес почвы) определяли непосредственно в сосуде переносным рН-метром в трех точках, а также на стационарном рН-метре: в начале эксперимента (после внесения сорбентов и солей металлов) и в конце эксперимента (через 28 дней).

Для измерения почвенного дыхания (CO₂) был выбран абсорбционный метод Штатнова, в котором количество выделившегося в течение определенного времени углекислого газа определяют по нейтрализации им раствора щелочи.

Углерод почвенной биомассы С орг. (органический углерод) измеряли в начале и конце эксперимента калориметрическим методом по ГОСТ 26213–91 «Почвы. Методы определения органического вещества» [6].

Результаты и обсуждения

Тяжелые металлы как особая группа элементов, в химии почв выделяются из-за токсического действия, оказываемого на растения, животных и микроорганизмы при высокой концентрации. Однако о степени опасности в почвах того или иного тяжелого элемента единого мнения нет [7], [8].

Применение тех или иных видов органических сорбентов в зависимости от их структуры и состава может по-разному влиять на состояние почвенной биоты. На рис. 1 представлена динамика почвенного дыхания образцов чернозёма при внесении исследуемых мелиорантов. Как видно по данным рис. 1, внесение как угля, так и целлюлозного сорбента снижало и стабилизировало интенсивность дыхания исследуемых образцов почвы. При этом уголь и целлюлозный сорбент действовали аналогично в ходе опыта. На 28 день эксперимента образцы с биоуглем, как и контрольные, показывали нулевую активность почвенного дыхания, что говорит о снижении всех биологических процессов в связи с недостатком питательных веществ. Образец с внесённым целлюлозным сорбентом на 28 день эксперимента характеризовался низкими, но положительными значениями почвенного дыхания. Снижение интенсивности биологической



Рис. 1. Влияние сорбентов на динамику дыхания чернозема

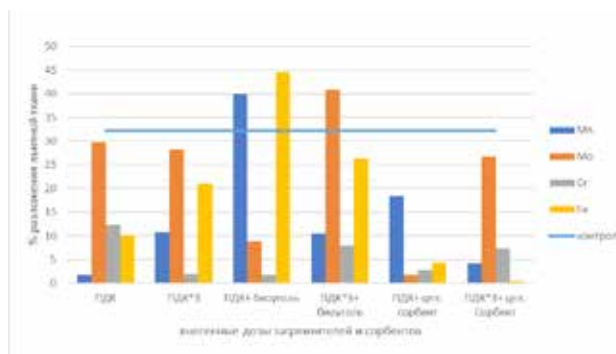


Рис. 2. Влияние солей тяжелых металлов и сорбентов на скорость разложения льняной ткани

Таблица 4. Загрязнители и их концентрации*

Загрязнители	Молибден Mo	Марганец Mn	Железо Fe	Хром Cr
Концентрация в почве мг/кг	(253) 759	(100)1500	(100)1000	(6)18

* В скобках указана допустимая концентрация по ГОСТ, без скобок — концентрация в загрязненных образцах почв.

активности привело к пролонгированному использованию доступных питательных веществ.

Таким образом, экспериментально был подтвержден стабилизирующий эффект от применения исследуемых мелиорантов. Данные наблюдения могут быть основой для разработки схем применения изучаемых сорбентов при высоких дозах минеральных удобрений, стабилизируя биологическую вспышку численности микроорганизмов при их непосредственном внесении и способствуя более пролонгированному и полному потреблению питательных веществ в течение последующего вегетационного сезона.

Влияние солей металлов и сорбентов на скорость разложения льняной ткани

Используемые соли тяжелых металлов (молибден, марганец, железо, хром) сильно отличаются по степени токсичности для живых организмов и имеют различные источники происхождения в окружающей среде.

Исследуемые почвы были одновременно увлажнены и загрязнены молибденом, марганцем, железом и хромом в концентрации, приведенной в табл. 4.

На рис. 2 представлено влияние солей тяжелых металлов и добавленных в загрязненную почву сорбентов на скорость разложения льняной ткани относительно контрольного образца. Загрязнение различными металлами по-разному влияет на скорость разложения льняной ткани, то есть на активность микроорганизмов, обитающих в почве.

Негативный эффект от загрязнения солями марганца достоверно уменьшался как при применении целлюлозно-бумажного сорбента, так и при использовании биоугля. Внесение повышенных доз солей марганца приводило к снижению скорости разложения льняной ткани для обоих типов сорбентов, однако показатели

при применении сорбентов были выше контрольных значений, что говорит о положительном эффекте применения исследуемых мелиорантов.

Соли молибдена в наименьшей степени влияли на состояние контрольных образцов почвы. При этом применение сорбентов в половине случаев не сказывалось на скорости разложения льняной ткани, в оставшихся вариантах опыта достоверно снижало степень разложения. По-видимому, данный эффект связан с факторами, не учтенными в данном исследовании и требует дальнейшего изучения.

Образцы почвы резко отреагировали на внесение солей хрома, значительно снизив интенсивность разложения льняной ткани, что подтвердило максимальную токсичность соединений хрома в представленном исследовании [7]. В исследуемом типе почв доза сорбентов 3 т/га, внесенная в исследуемые образцы, оказалась недостаточной для компенсации негативного эффекта от внесения солей хрома.

Негативный эффект от загрязнения солями железа был устранен только при применении биоугля.

Таким образом, влияние сорбентов на интенсивность разложения льняной ткани в загрязненных образцах почвы зависело от характера применяемого загрязнителя. В ранее изученной дерново-подзолистой почве наиболее эффективным в случае загрязнения молибденом, железом и хромом оказалось применение целлюлозного сорбента. В изученных образцах чернозема целесообразно применение биоугля при загрязнении молибденом и железом. Целлюлозный сорбент показал положительный эффект при применении в образцах, загрязненных солями марганца и молибдена. По-видимому, для полноценного использования целлюлозного сорбента на тяжелых, суглинистых почвах требуется увеличение дозы его применения, что требует дальнейших исследований.

Выводы

Черноземы — почвы, отличающиеся наиболее высокими показателями плодородия. В связи с высоким содержанием углерода и большим разнообразием почвообитающих организмов данный тип почв обладает высокой устойчивостью к любым воздействиям, в том числе к загрязнению тяжелыми металлами. Однако

характерный для черноземов гранулометрический состав, часто глинистые или суглинистые почвообразующие породы, климатические условия местности с преобладающим периодически промывным или не промывным водным режимом не способствуют естественной очистке данных почв. Таким образом, с одной стороны, обладая высокой устойчивостью, черноземы могут накапливать высокие дозы загрязнителей различного характера без видимых последствий для урожайности; с другой — все эти загрязнители никуда не исчезают, а оказываются в растениях, выращенных на этих почвах.

В высокоплодородных образцах чернозема различия сорбционных возможностей сорбентов были менее важны (относительно ранее исследуемой дерново-подзолистой почвы) для стабилизации исходно более интенсивных биологических процессов, что сгладило различия в эффективности сорбентов. В образцах чернозема наиболее важный фактор, влияющий на биологические процессы, был состав загрязняющих солей, наиболее эффективен оказался биоуголь, однако предположительно при применении более высоких доз целлюлозного сорбента их эффективность будет равной.

Список литературы

1. Дзювеликян Х. А., Шеглов Д. И., Горубнова Н. С. Загрязнение почв тяжелыми металлами. Способы контроля и нормирования загрязненных почв. Воронеж: Издательско-полиграфический центр ВГУ, 2009. 21 с.
2. Глазовская М. А. Почвы мира. Т. 1–2. М.: Изд-во МГУ, 1972–73.
3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году». М.: Минприроды России; НИИ-Природа, 2016. С. 118
4. URL: <http://www.eco-net.ru/content/tjzhelye-metally-v-prirodnih-sredah>
5. Рижия Е. Я., Бучкина Н. П., Балашов Е. В., Белинец А. С., Мухина И. М. Влияние биоугля на свойства образцов дерново-подзолистой супесчаной почвы с разной степенью окультуренности (лабораторный эксперимент) // Почвоведение, 2015. Т. 48. № 2. С. 211–220.
6. ГОСТ 26213–91 «Почвы. Методы определения органического вещества».
7. Водяницкий Ю. Н. Нормативы содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах. Деградация, восстановление и охрана почв // Почвоведение. 2012. № 3. С. 368–375.
8. Кизилов О. А., Байкин Ю. Л., Овчинников П. Ю. Применение минеральных сорбентов при загрязнении почв тяжелыми металлами // Вестник биотехнологии. 2017. № 1 (11). С. 16.

A. S. Durova¹, A. A. Grebenkin², A. N. Grebenkin¹, E. L. Akim¹, Y. I. Danilov³

¹ Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design
191186 Russia, Saint-Petersburg, Bolshaya Morskaya str., 18

² LLC Natural Technologies
195279 Russia, Saint-Petersburg, Industrial ave., 44

³ Saint-Petersburg State Forest Technical University
194021 Russia, Saint Petersburg, Institute lane, 5

STUDY OF THE EFFECT OF SOIL AMELIORANTS ON INDICATORS OF BIOLOGICAL ACTIVITY OF A CHERNOZEM CONTAMINATED WITH HEAVY A. S.

This article continues the series of works devoted to research on the development of technology for reclamation of soils contaminated with metal salts belonging to different hazard classes (molybdenum, manganese, iron, chromium). The influence of two types of meliorants (charcoal and cellulose — mineral sorbent) on the rate of self-healing of biogenic intra-soil processes of Chernozem was studied. It was found that the effectiveness of meliorants when applied to Chernozem depended primarily on the pollutant. For effective use of the studied meliorants, it is necessary to increase the application rates when used on clay and loam soils.

Key words: metal salts, pollutants, charcoal, cellulose-mineral.

References

1. Dzhuvelikyan Kh. A., Shcheglov D. I., Gorubnova N. S. Soil pollution with heavy metals. Methods of control and regulation of contaminated soils. Voronezh: VSU Publishing and Printing Center, 2009. 21 p. (in Rus.).
2. Glazovskaya M. A. Soils of the world. V. 1–2. M.: Publishing house of Moscow State University, 1972–73 (in Rus.).
3. State report «On the state and protection of the environment of the Russian Federation in 2015». M.: Ministry of Natural Resources of Russia; NIA-Priroda, 2016. p. 118 (in Rus.).
4. URL: <http://www.eco-net.ru/content/tjzhelye-metally-v-prirodnih-sredah> (in Rus.).
5. Influence of biochar on the properties of samples of sod-podzolic sandy loam soil with varying degrees of cultivation (laboratory experiment)/Rizhia E. Ya., Buchkina N. P., Balashov E. V., Belinets A. S., Mukhina I. M. // Soil Science, 2015. V. 48. No 2. pp. 211–220 (in Rus.).
6. GOST 26213–91 «Soils. Methods for determination of organic matter» (in Rus.).
7. Vodyanitskiy Yu. N. Standards for the content of heavy metals and metalloids in soils. Soil degradation, restoration and protection. // Soil Science. 2012. No 3. pp. 368–375 (in Rus.).
8. Kizilov O. A., Baikin Yu. L., Ovchinnikov P. Yu. Application of mineral sorbents for soil contamination with heavy metals. // Bulletin of biotechnology. 2017. No 1 (11). pp. 16 (in Rus.).