

УДК 631.416.9.

ДОСЛІДЖЕННЯ НАКОПИЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У БІОГУМУСАХ

© 2009 В. В. Манк¹, В. М. Галімова¹, В. Суровцев¹

Викладено результати досліджень хемодинамічних параметрів мета-лів-мікроелементів на прикладі цинку у модульних системах, що містять біогумус. Побудовані ізотерми іонного обміну, розраховані коефіцієнти селективності обмінної реакції цинку з біогумусом, насиченим кальцієм.

Для поліпшення родючості ґрунтів використовують різні типи добрив, тобто препаратів, які збагачують ґрунт мікрофлорою, грибами, бактеріями. Серед них слід відзначити нове оригінальне добриво: вермикомпост або біогумус – продукт переробки органічних відходів тваринницьких комплексів, рослинних виробництв [1]. В останній час зростає інтерес до цього класу природних полімерів, як до ефективного засобу вирішення низки екологічних проблем. Так, їх присутність може забезпечити мобілізацію поживних речовин з ґрунтових мінералів, позитивно впливати на доступність елементів живлення рослин, проявляти здатність накопичення елементів важких металів та радіоактивних елементів.

Гумінові речовини вважаються екологічно інертними. Тому їх, здебільшого, використовують як структурианти ґрунтів та для боротьби з забрудненнями ґрунтових вод продуктами хімізації (гербіцидами, пестицидами, важкими металами) і для зниження надходження останніх у продукцію рослинництва.

Біогумус являє собою суміш різних хімічних речовин, до якої входять гумінові кислоти – 4,90 %, фульвокислоти – 6,2 % та має такі агрохімічні властивості [2]: рН 6,8; вміст сухої органічної маси – 49%; загального азоту – 1,8; фосфору (P_2O_5) – 1,6; калію (K_2O) – 2,1; кальцію 5,6; магнію – 1,3; заліза – 0,9%, міді 4,9; марганцю 62 – мг/кг; вологість – 45%. Гумінові та фульвокислоти характеризуються низкою молекулярних структур, проте їх точну хімічну формулу представити неможливо, оскільки вони містять від 3000 до 300000 структурних елементів. Найбільш активними до зовнішнього середовища є функціональні групи –ОН, –COОН, >C=O, –NH₂, за рахунок яких виникають координаційні та водневі зв'язки. Ці властивості біогумусу були визначальними при вивченні сорбції іонів міді та кобальту ґрунтами [3 – 6]. Значний інтерес викликають закономірності сорбції іонів цинку, які за розмірами та зарядом близькі до іонів кальцію. Проте, завдяки існуванню зовнішньої 3d-орбіталі, іони Zn^{2+} повинні проявляти більшу адсорбційну здатність до гумінових речовин у порівнянні з іонами Ca^{2+} , які більш поширені у ґрунтах за рахунок внесення до них фосфатних добрив, вапнування та гіпсування.

У даній роботі проведені дослідження адсорбції іонів цинку біогумусом з водних розчинів різної концентрації у присутності фонових електролітів NaCl та $CaCl_2$, які імітують іонну силу ґрунтових розчинів, наближаючи експериментальні умови до реальної ситуації. Біогумус одержали за методикою [7]

Було проведено три серії досліджень. У першій серії вивчалася адсорбція іонів цинку біогумусом у статичному режимі із водних розчинів 0,03М NaCl та 0,01М $CaCl_2$ (іонна сила дорівнює 0,06). У другій – специфічна адсорбція цинку біогумусом, який попередньо насичували іонами кальцію з розчину 0,01М $CaCl_2$. У третій дана оцінка можливостей біогумусу як матриці-носія цинку, для чого біогумус попередньо насичували іонами цинку.

Методика досліджень. Для першого досліду готували водні розчини 0,03М NaCl та 0,01М $CaCl_2$. Наважки біогумусу масою 1г, які були висушені на повітрі до постійної маси та просіяні через сито з отворами 1мм, переносили у конічні колби ємністю 100 см³, додавали по 50 см³ відповідних фонових розчинів, збовтували протягом години, після чого вносили різну кількість Zn^{2+} від 0,3 до 2,0 ммоль-екв, у складі буферного розчину $Zn(NO_3)_2$. Загальна кількість цинку та кальцію не перевищувала значення ємності катіонного обміну (ЄКО) цих адсорбентів: 118,1 ммоль-екв/100г.

Суспензії періодично збовтували протягом 24 годин, фільтрували через щільний фільтр, відбирали 5 см³ фільтрату і після його мінералізації (H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2) визначали рівноважну

¹ Національний університет біоресурсів та природокористування України, м. Київ

концентрацію цинку методом інверсійної хронопотенціометрії за допомогою приладу М-ХА1000-5 [8].

За цей період сорбційна рівновага в усіх системах повністю встановлювалася, рН розчинів практично не змінювався.

У другій серії дослідів біогумус попередньо насичували іонами кальцію. Для цього 100 г біогумусу обробляли 1М розчином CaCl_2 при збовтуванні, фільтрували, тверду фазу промивали дистильованою водою до негативної реакції на іони кальцію і сушили на повітрі. Одержаний кальцій – біогумус використовували для вивчення специфічної адсорбції цинку гумусом у розчині 0,01М CaCl_2 . Дослід виконували за регламентом, як у системі біогумус – 0,01М CaCl_2 – Zn^{2+} .

У третій серії дослідів 100г біогумусу насичували іонами цинку при активному контакті з 0,5 М розчином $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ протягом 48 годин. Тверду фазу фільтрували, промивали до негативної реакції на іони NO_3^- , сушили на повітрі. Отримані зразки використовували для вивчення екстракції іонів цинку з біогумусу розчинами 1М CaCl_2 ; 1М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; 1М HCl ; 0,02М ЕД-ТА Na_2 + 0,09М NH_4Cl , які поширені в агрохімічній практиці для діагностики засвоєваних форм цинку у ґрунтах.

Співвідношення тверда фаза : екстрагент витримувалося 1 : 10 по об'єму.

Результати та обговорення

Аналіз ізотерм сорбції або обміну Zn^{2+} на обмінні іони біогумусу у різних розчинах, що наведені на рис. 2, показує, що вони відповідають ізотермам моношарової адсорбції Ленгмюра, а отже описуються рівнянням:

$$a = \frac{a_m C}{A + C} \quad (1)$$

де : a , a_m – поточна та максимальна адсорбція цинку біогумусом;

A – енергетична стала;

C – рівноважна концентрація Zn^{2+} у розчині.

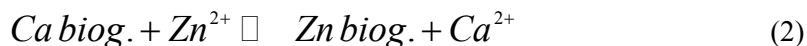
Виконуючи лінеаризацію цього рівняння відносно концентрації, маємо:

$$\frac{c}{a} = \frac{A}{a_m} + \frac{c}{a_m} \quad (2)$$

Представимо отримані експериментальні результати у координатах $\frac{c}{a} = f(C)$. З рис. 3 видно,

що припущення про ленгмюрівський характер адсорбції добре підтверджується. Отже, спостерігається висока спорідненість іонів Zn^{2+} до біогумусу як у його вихідній полііонній формі, так і у насиченій іонами Ca^{2+} формі. Зростання адсорбції Zn^{2+} у ряду колоїдних розчинів біогумус $\text{Ca} - 0,01\text{M CaCl}_2 < \text{біогумус} - 0,01\text{M CaCl}_2 < \text{біогумус} - 0,03\text{M NaCl}$ пояснюється більшою здатністю цих іонів до обміну на одновалентні іони натрію, ніж на двохвалентні.

Для оцінки специфічної сорбції цинку біогумусом були розраховані коефіцієнти селективності (розподілу) обмінної реакції іонів цинку з біогумусом, насиченим кальцієм за [9].



Оскільки цей процес відбувався на фоні 0,01М CaCl_2 у великому надлишку катіонів кальцію, константу рівноваги розраховували з припущенням, що концентрація іонів кальцію у розчині залишалася постійною.

$$K_{\text{Zn/Ca}} = \frac{[\text{Zn biog.}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca biog.}][\text{Zn}^{2+}]} \quad (3)$$

В даному випадку можна говорити також, що $K_{\text{Zn/Ca}} = \frac{[\text{Zn biog.}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca biog.}][\text{Zn}^{2+}]}$ може мати

таке ж значення, як стійкість комплексних сполук [10].

Враховуючи $C_{biog.} = [CKO - Zn_{biog.}]$

$$K_{Zn/Ca} = \frac{[Zn^{2+}]_{biog.} \cdot 0,01}{\left[\frac{CKO}{100} - Zn_{biog.}^{2+} \right]} \quad (4)$$

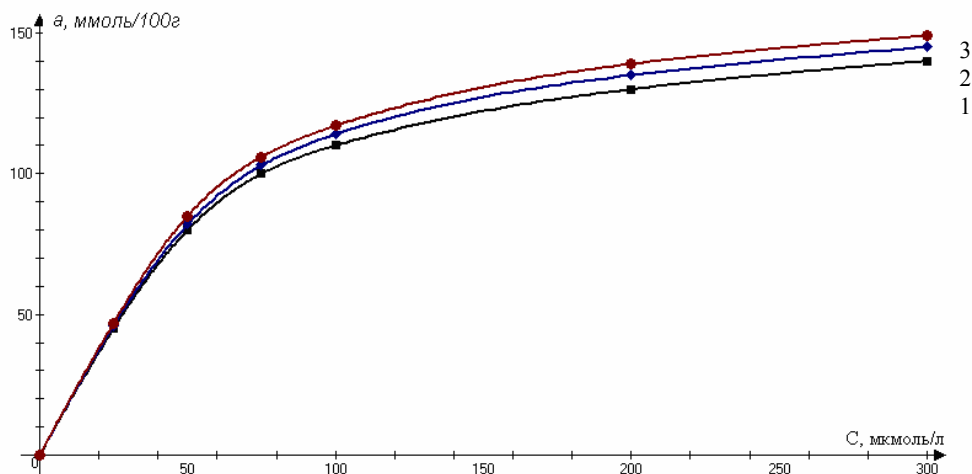


Рис. 1. Ізотерми сорбції цинку в системах:

- 1 – біогумус Ca – 0,01M CaCl₂ – Zn²⁺
- 2 – біогумус – 0,01M CaCl₂ – Zn²⁺
- 3 – біогумус - 0,03M NaCl – Zn²⁺

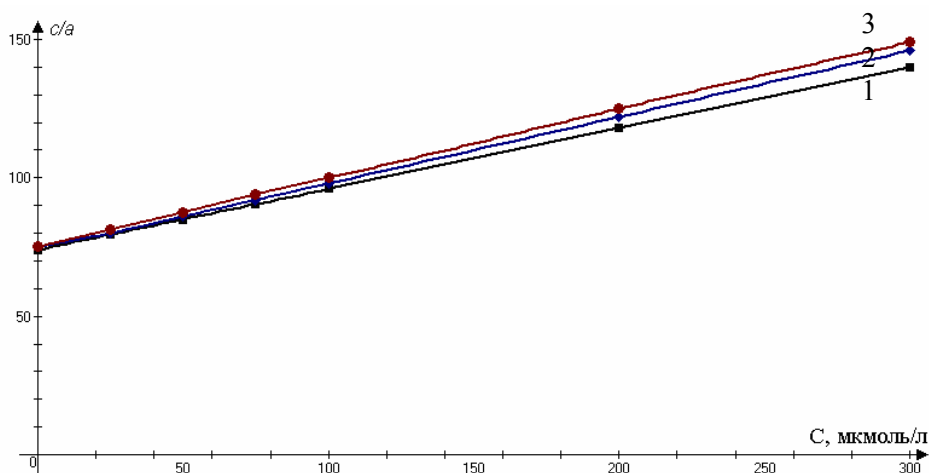


Рис. 2. Ізотерми сорбції цинку в лінійній інтерпретації рівняння Ленгмюра. Позначення прямих відповідають рис. 1.

Таблиця 1. Коефіцієнти селективності сорбції цинку біогумусом

Вихідна концентрація іонів цинку мг/г біогумусу	Коефіцієнт селективності $K_{Zn/Ca}$
0,3	21,5
0,4	20,2
0,5	19,5
0,6	12,6
0,7	9,8
0,8	4,9
0,9	4,8
1,0	3,4
1,1	21

Незважаючи на те, що розраховані коефіцієнти селективності (таблиця 1) не є термодинамічними, вони досить надійно свідчать про селективний характер сорбції цинку біогумусом.

Результати досліджень біогумусу, який попередньо насичували цинком (за третім дослідом) приведені у табл. 2.

Таблиця 2. Кількість цинку, яка перейшла у розчин із біогумусу

Екстрагент	Кількість цинку, що перейшла у розчин з біогумусу, г/кг
1М CaCl ₂	4,65
1М CH ₃ COONH ₄	8,15
1М HCl	19,70
0,02М EDTANa ₂ + 0,09М NH ₄ Cl	18,10

Найбільша кількість екстрагованого цинку з біогумусу спостерігається у розчинах соляної кислоти та Трилону Б. Це пояснюється тим, що перехід у розчин HCl відбувається за рахунок протонізації функціональних груп біогумусу, з якими зв'язаний метал, а у розчин 0,02М EDTANa₂ + 0,09М NH₄Cl цинк переходить за механізмом конкурентного комплексоутворення, оскільки рівень констант стійкості цинку з гуміновими та фульвокислотами знаходиться в межах pK=2,5÷6,7, з Трилоном-Б – pK=16,5.

Одержані результати підтверджують думку про те, що біогумус має досить високі колекторні властивості щодо цинку і може бути перспективним для використання його як ефективної матриці – носія у різних сполученнях з основними добривами.

Створення вищенаведеного банку даних, що представлений у роботі, їх систематизація та узагальнення є актуальною задачею. На цій основі можливе фундаментальне фізико-хімічне і математичне прогнозування транслокації та метаболізму мікроелементів і інших важких металів, прийняття оптимальних рішень при складанні систем добрив, розробки наукових основ охорони навколишнього середовища.

Список літератури

1. Вермикультура и ее эффективность. Городний Н.М., Ковалев В.Б., Мельник И.А. и др. – К.: УкрНИИНТИ, – 1990. – Сер. Земледелие, Агрехимия, с-х мелиорация. – 38 с.
2. М. М. Городний, А.Г. Сердюк, В.А. Копілевич, В.П. Каленський, Б.С. Пристер, М.Ф. Бабієнко Агрехимия: Навч. Посібник. – К.: Вища шк., 1995. – 525 с.
3. Felbeck G.T. Jr., Structural Chemistry of Soil Humic Substances. // Advances in Agronomy. A. G. Vol 17 Academic, New York. – 1965. – P. 328-368.
4. Карнаухов А.И., Ткаченко В.М. Влияние процессов комплексообразования на поглощение меди почвами // Агрехимия. 1975.– №2. – С. 121-124.
5. Карнаухов А.И., Ткаченко В.М. Шестидесятая Н.Л. Исследование адсорбции меди некоторыми типами почв СССР // Почвоведение.– 1989.– №11. – С. 118-123.
6. Ткаченко В.М., Набиванец Б.И., Карнаухов А.И. Влияние процессов комплексообразования на поглощение кобальта почвами // Агрехимия.– 1978.– №4. – С. 124-126.
7. Городний Н.М., Тивончук С.А., Бери Э.С., Быкин А. В. Биоконверсия в управлении агроэкосистемами. – К.: УкрИНТЭИ, 1996. – 232 с.
8. Карнаухов О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р., Гончар С.О. Програмно-комп'ютерний прилад для визначення важких металів у ґрунтах // Аграрна наука і освіта. – 2001. - №3.-4. – С.38-44.
9. Горбатов В.С., Зырин Н.Г., Обухов А.И. Адсорбция почвой цинка, свинца, кадмия // Вестн. моск. ун-та, сер. Почвоведение. – 1988. – 1. – С 10-15.
10. Карнаухов А.И., Безнис А.Т. Бионеорганическая химия. – К.: Вища школа, 1992. – 223 с.

Поступила в редакцию 1 июня 2009 г.

В. Манк, В. Галимова, И. Суровцев. Исследования накопления тяжелых металлов биогумусом.

Изложены результаты исследований хемодинамических параметров металлов-микроэлементов на примере цинка в модельных системах, содержащих биогумус. Построены изотермы ионного обмена, рассчитаны коэффициенты селективности обменной реакции цинка с биогумусом, насыщенным кальцием.

V. Mank, V. Galimova, I. Surovscev. Accumulation of heavy metals by biohumus.

Chemo-dynamic parameters of metals-microelements exemplified by zinc in the model systems containing biohumus have been presented. Isotherms of ionic exchange were constructed, selectivity coefficients of the exchange reaction between zinc and bio-humus, saturated by calcium, were presented.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).