

Калініченко О. О.,
Мельников А. Ю., канд. техн. наук;
Нікітіна С. В.,
Волков Ю. В.,
Мартинюк Д. Т.

Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків, Україна

ПРОБЛЕМИ ВИЗНАЧЕННЯ ТА НОРМУВАННЯ БІОДОСТУПНИХ ФОРМ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН В ҐРУНТАХ

Техногенне навантаження на природне середовище, що постійно збільшується – одна з важливіших проблем сучасності. Поряд з дослідженням токсичності забруднюючих речовин (ЗР) для різних біологічних організмів і процесів їх надходження у природні середовища останнім часом велика увага приділяється таким аспектам, як міграція і трансформація форм знаходження ЗР у середовищі [1 – 4]. У міру накопичення знань у цій галузі стає ясно, що даних про загальну концентрацію ЗР у тому чи іншому об'єкті середовища недостатньо для прогнозування токсичного ефекту на живі організми [5]. Дана проблема є загальною для всіх токсикантів, що надходять у навколишнє середовище, тому при визначенні рівня забруднення середовища рекомендується використовувати не тільки методи хімічного аналізу, але також і методи біомоніторингу, що дозволяє провести оцінку токсичності середовища з урахуванням доступності забруднювачів для організмів.

Лабораторні та польові дослідження забруднення ґрунтів продемонстрували, що біологічні ефекти не пов'язані із загальною концентрацією забруднювача в ґрунті. Ґрунтовий організм реагує лише на ту її частину, яка є біологічно доступною для нього. Це особливо стосується ґрунтів, які взаємодіють із ЗР таким чином, що значна її частина стає недоступною для організму за рахунок незворотної сорбції. Тобто на міграцію та розподіл ЗР впливає здатність ґрунту поглинати рідини, гази, сольові розчини і утримувати тверді частинки, а також живі мікроорганізми. Чим більша поглинальна здатність (ПЗ), тим більше зв'язана і менша рухлива/біодоступна частина концентрації ЗР.

Поглинальні процеси обумовлені переважно тонкодисперсною частиною ґрунту

і особливо колоїдами, вміст яких зазвичай не перевищує 30 % ґрунтової маси, але вплив їх на властивості і рівень родючості ґрунту надзвичайно великий. Поглинання ЗР ґрунтом відбувається за різними механізмами. Гедройц [6] виділяє п'ять видів ПЗ - механічну, фізичну, хімічну, фізико-хімічну і біологічну.

Механічна ПЗ (пов'язана з механічним складом і структурою ґрунту) – це властивість ґрунту не пропускати частинки, які мають розміри більші, ніж ґрунтові пори. Чим дрібніші ґрунтові пори, тим більша ПЗ ґрунту. Суглинисті і глинисті ґрунти мають більшу ПЗ, ніж піщані і кам'янисті. Механічна ПЗ зростає при збільшенні вмісту гумусу. Гумус, вкриваючи тонкою плівкою мінеральні частинки, зменшує просвіт пор. Завдяки механічній ПЗ у ґрунті утримуються від вимивання в глибокі горизонти дрібні частинки, які містять як поживні речовини, так і ЗР.

Біологічна ПЗ зумовлена життєдіяльністю ґрунтових мікроорганізмів і рослин, які засвоюють із ґрунту рухливі речовини і переводять їх у тканини власного тіла. Особливо велике значення має цей вид ПЗ для нітратів, які поглинаються і закріплюються в ґрунті тільки біологічно. Біологічна ПЗ має вибірковий характер, рослини з ґрунту засвоюють лише речовини, які мають життєво важливе значення.

Фізична ПЗ формується за рахунок взаємодії твердих частинок ґрунту з поровою водою, утримування молекул води на своїй поверхні і молекулярної адсорбції розчинених у поровій воді речовин. Внаслідок фізичної ПЗ концентрація розчиненої речовини на межі розділу дисперсійного середовища і дисперсної фази змінюється. Фізична ПЗ збільшується при збільшенні загальної поверхні твердої речовини ґрунту. Завдяки фізичній ПЗ ґрунт утримує, зокрема, аміак, необхідний для живлення рослин.

У ґрунтах найбільш поширена позитивна адсорбція – збільшення концентрації речовини на поверхні колоїдів. Значно рідше зустрічається негативна адсорбція – зменшення концентрації речовин на поверхні дисперсної фази та її збільшення в дисперсійному середовищі. Наприклад вимивання аніонів з ґрунту при низхідному пересуванні води: у разі вимивання солестійких аніонів таких, як хлориди та сульфати – це позитивне явище, а при втраті нітратів, фосфатів та інших поживних речовин – негативне.

Хімічна ПЗ зумовлена здатністю аніонів розчинених солей утворювати з катіонами нерозчинні сполуки, що випадають в осад і змішуються з твердою фазою ґрунту. Наприклад, розчинний суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ у ґрунті може вступати в реакцію з солями заліза, утворюючи нерозчинний FePO_4 , а з солями кальцію – важкорозчинний ортофосфат кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. За рахунок хімічної ПЗ у

карбонатному горизонті можливе накопичення важкорозчинного кальциту CaCO_3 . Не всі речовини можуть поглинатись хімічно, наприклад, нітрати, які з усіма катіонами утворюють розчинні солі і тому легко вимиваються з ґрунту.

Фізико-хімічна (обмінна) ПЗ зумовлена обміном частини іонів з поверхні твердої фази (дифузного шару колоїдних міцел) на еквівалентну кількість іонів, що знаходяться в оточуючому ґрунтовому розчині.

Для оцінювання біодоступної концентрації, крім механізмів ПЗ ґрунту, не менш важливе значення мають механізми вивільнення поглинутих речовин із ґрунтової матриці, вивільнення залежить від місцевих характеристик, зокрема від рН ґрунту.

Доступна концентрація речовини може бути розрізнена на

а) потенційно доступну концентрацію речовини, наприклад, максимальну концентрацію, яка може бути вивільнена за заздалегідь визначених найгірших умов;

б) фактичну концентрацію розчиненої речовини за наявних місцевих умов середовища.

Для різних значень діапазону рН можливі різні сценарії формування фактичної концентрації речовини в ґрунті. Дуже низькі значення рН (від 0,5 до 2 од. рН) мають місце у разі потрапляння ґрунту в шлунок людини, тоді як діапазон від 4 до 8 од. рН є типовим для ґрунтів. Вищі значення рН (від 9 до 13 од. рН) можуть зустрічатися при лужних видах обробки ґрунту.

Взаємозв'язки між вивільненням ЗР із ґрунтової матриці та їх біодоступною концентрацією складні і залежать від хімічних форм, в яких зустрічаються ЗР. Наприклад, при низькому рН метали переважно зустрічаються у формі вільних катіонів Me^{2+} , яка, вважається основним біодоступним видом металу. В діапазоні від помірно кислого до лужного середовища **від 4 до 8 од. рН** метали утворюють міцні комплекси з розчиненою органічною речовиною, зокрема гуміновими та фульво-кислотами. Вважається, що біодоступність цих комплексних видів нижча, ніж вільних іонів металів. Крім того, метали при середньому та високому рН також можуть утворювати більш лабільні та, можливо, біодоступні комплекси з такими неорганічними аніонами, як хлорид, гідроксид та гідрокарбонат.

Під рухомими і біодоступними формами мікро- і макрокомпонентів розуміють сполуки, які легко переходять у різні витяжки, а саме водорозчинні сполуки, обмінні форми і сполуки, розчинні в кислотах низької концентрації та буферних розчинах.

Здавна для вивчення біодоступних/рухомих форм, процесів міграції та акумуляції різних сполук використовується метод ґрунтових витяжок, який базується на властивості тих чи інших розчинників екстрагувати з ґрунту конкретні сполуки чи їх групи. Ґрунтова витяжка – це фільтрат розчинника заданої концентрації та заданого складу, що взаємодіє з ґрунтом певний час і при певному співвідношенні з ним. Запропоновано багато різновидів витяжок, які відрізняються за складом та екстрагуючою здатністю. Вид ґрунтової витяжки визначається метою дослідження.

Для визначення загального (валового) вмісту елементу у ґрунті проводять повне розкладання проби ґрунту.

Для визначення водорозчинних рухомих форм (нітратів, сульфатів, хлоридів, водорозчинних форм металів, солоності ґрунту, тощо) використовують водну витяжку, яка характеризується низькою ефективністю вилучення та підходить для оцінювання доступності для рослин, коли потрібно імітувати природні умови.

Для визначення обмінних рухомих форм кальцію, магнію, калію та інших елементів, які теж можуть бути доступними для рослин, використовують сольову витяжку, яка характеризується більш високою ефективністю вилучення.

Для визначення загальної кількості рухомих, доступних для поглинання рослинами форм як поживних речовин, так і ЗР, найчастіше використовують кислотні і буферні витяжки, які характеризуються більш сильним впливом на ґрунт, вилученням більш широкого спектру рухомих форм.

Оскільки визначення рухомих форм мікроелементів у цих витяжках має на меті виявити ступінь забезпеченості ґрунтів доступними для живлення, акумуляції мікроелементами, результати аналізу витяжок повинні бути зіставлені з результатами польових і вегетаційних дослідів, а також з концентраціями мікроелементів у самих рослинах. Без такого порівняння отримані результати є грубо оціночними.

Раніше для забезпечення ґрунтів рухомими формами мікроелементів переважно користувались системою витяжок Пейве і Рінкиса, за якою сполуки бору витягуються водою, марганцю – 0,1 н сірчаною кислотою, міді – 1 н соляною кислотою, кобальту 1 н азотною кислотою, цинку – 1 н хлоридом калію, молібдену – оксалатною витяжкою. Паралельно розвивалась практика використання однієї витяжки для декількох мікроелементів, що дозволяє зіставляти між собою концентрації різних мікроелементів, збільшити інформативність і швидкість аналізу, здешевити його.

У 50-70-ті роки роботами К.К. Гедройца [6] було закладено основи методології вивчення доступності речовин і їх нормування у ґрунтах. Сучасні

нормативи вмісту рухомих форм металів у ґрунті базуються на екстракції **ацетатно-амонійним буферним розчином з рН 4,8 од. рН (ААБ)**, оскільки концентрація металів у цій витяжці добре корелює з їх вмістом у більшості видів рослин. Вважається, що ААБ витягує головним чином добре рухомі (водорозчинні) та помірно рухомі (обмінні форми), одночасно добре задовольняє вимогам універсального екстрагента. Тому для визначення вмісту рухомих форм металів в лабораторній практиці екологічних, агрохімічних служб України використовується саме ААБ. При цьому зауважимо, що ступінь вилучення металів з ґрунту за допомогою ААБ визначається не стільки міцністю зв'язку металу з ґрунтовими компонентами, скільки стійкістю сполук, утворюваних ним з компонентами екстрагуючого розчину. Одним з факторів, що визначає ступінь екстрагованості металу ААБ витяжкою є підготовка проб, а саме ступінь подрібнення.

Лабораторна практика аналогічних служб країн Європейського Союзу орієнтується на рекомендації міжнародного стандарту ISO 17402:2008 [7], який Україна у 2013 р. прийняла у якості національного [8]. У цьому стандарті наведено порівняння методів визначення біодоступної концентрації ЗР. У разі металів результати отримують у дослідженнях із використанням кислотної витяжки, вона витягує не тільки добре рухомі (водорозчинні) та помірно рухомі (обмінні форми), але й мало рухомі форми (комплекси з органічною речовиною ґрунту, карбонати), сума яких характеризує весь запас потенційно-доступних сполук, та найкраще відповідає найгіршому сценарію фізіологічної моделі впливу. Тому для подальшої розробки та міжнародної стандартизації ДСТУ ISO 17402 рекомендує саме методи дослідження на базі кислотних витяжок. При цьому необхідно відмітити, що для підтримання у витяжці рН на рівні 0,5 - 1,0 **од. рН**, необхідно визначити буферну здатність ґрунту, вміст обмінних кислот (алюмінію та водню), органічної речовини та тип ґрунтоутворення, що дозволяє зрозуміти, як ґрунт реагує на додавання кислот і які фактори впливають на його рН, що є критичним для проведення точних аналізів і подальшої корекції кислотності.

В лабораторії еколого-аналітичних досліджень УКРНДІЕП проведено порівняльне вивчення вилуговування важких металів, на прикладі міді, нікелю, кобальту, кадмію та цинку, двома екстрагентами: **ААБ витяжкою з рН = 4,8 од. рН відповідно до рекомендацій національних стандартів ДСТУ 4770.1 – ДСТУ 4770.9 та витяжкою розбавленим розчином азотної кислоти з рН ~ 0,5 од. рН відповідно до ISO 17586**. В обох випадках співвідношення ґрунт: розчин було 1:10. Після

отримання ґрунтових витяжок за процедурами, вказаними в зазначених вище нормативних документах, визначали концентрацію важких металів атомно-спектральними методами.

Дослідження проведено на 5 пробах ґрунту, відібраних з території місця видалення відходів (МВВ) та поблизу нього за сторонами горизонту. Результати порівняння частки вилучених обома витяжками рухомих форм металів відносно їх валового вмісту у пробі ґрунту, наведено на рисунках 1 та 2.

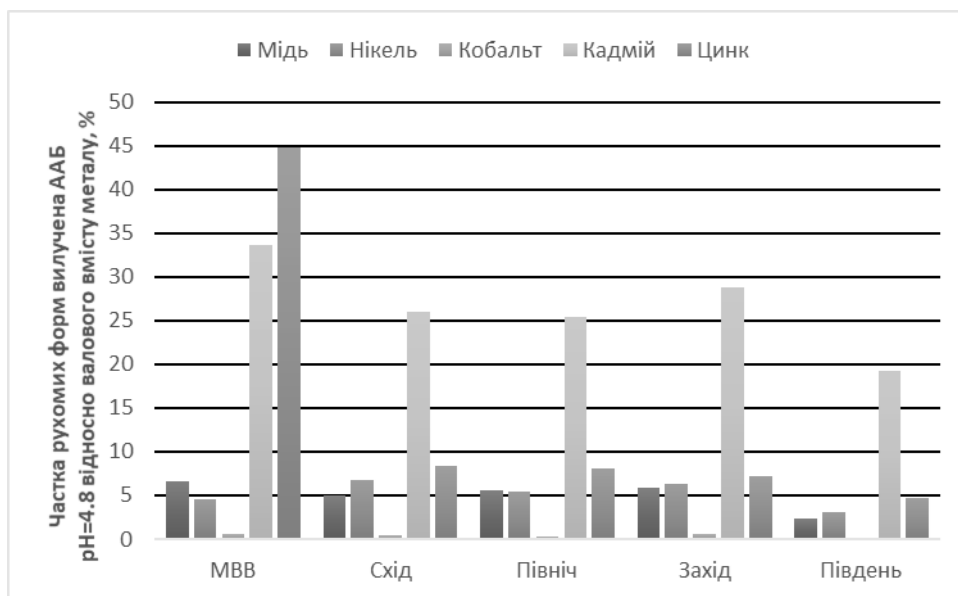


Рисунок 1 – Частка рухомих форм металів, вилучена ААВ рН=4,8 од. рН, відносно валового вмісту металу.

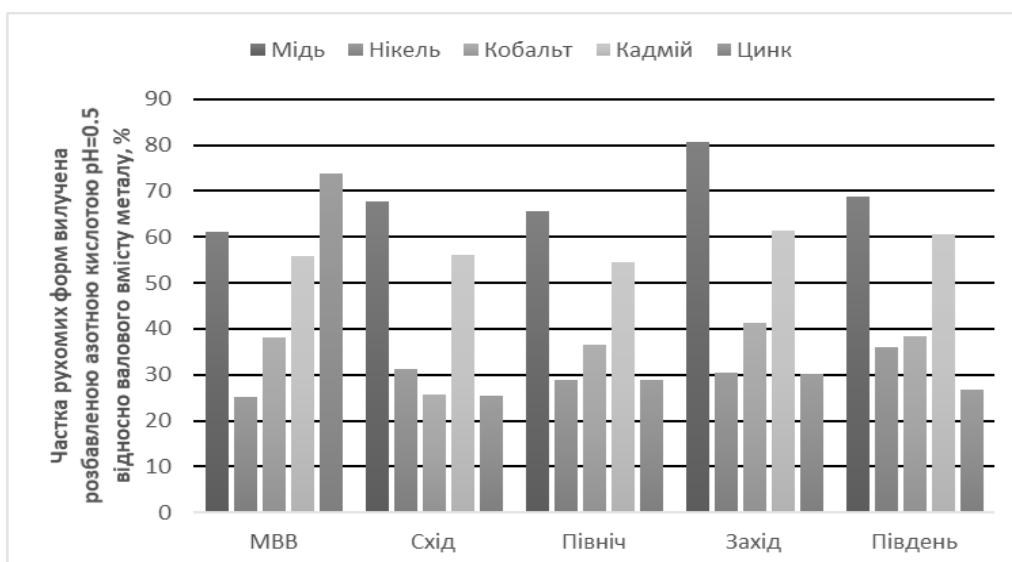


Рисунок 2 – Частка рухомих форм металів, вилучена розбавленою азотною кислотою рН ~ 0,5 од. рН, відносно валового вмісту металу.

Як видно для всіх досліджених металів у всіх пробах ефективність вилучення кислотною витяжкою $\text{pH} \sim 0,5$ од. pH набагато більша, ніж у разі використання ААБ $\text{pH} = 4,8$ од. pH , для деяких металів на порядки. Суттєво більша ефективність вилучення кислотною витяжкою (як за номенклатурою вилучених металів, так і за концентрацією їх рухомих форм) створює перевагу щодо можливості використання менш чутливих хіміко-аналітичних методів, проведення вимірювань з меншою похибкою, використання і створення універсальних багатокомпонентних методик визначення. До того ж використання розведеної азотної кислоти забезпечує менше заважаючих впливів при дослідженні витяжок за рахунок простішої процедури приготування екстрагенту та меншого вмісту солей.

З урахуванням вказаних переваг кислотних витяжок, а також євроінтеграційних прагнень України та прийняття ISO 17402:2008 [8] в якості національного здається доцільним у разі дослідження рухомих/біодоступних форм металів перейти на використання кислотної витяжки $\text{pH} \sim 0,5$ од. pH . **Вочевидь, такий перехід потребує розроблення та прийняття нових нормативів для концентрацій рухомих форм металів у ґрунті.**

Література

1. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец / Ленинград: Гидрометеиздат, 1986. - 241 с.
2. Холин Ю.В. Гумусовые кислоты как главные природные комплексообразующие вещества // Университеты. Наука и просвещение-2001.-№4
3. Karner D.A. An algal probe for copper speciation in marine waters: laboratory method development / D.A. Karner, M.M. Shafer, J.T. Overdier, J.D.C. Hemming, W.C. Sonzogni // Environmental Toxicology and Chemistry- 2006.- Vol. 25, №4 - P. 1106-1113
4. Mercier F. Study of the repartition of metallic trace elements in humic acids colloids: potentialities of nuclear microprobe and complementary techniques / F. Mercier, V. Moulin, N. Barre, F. Casanova, P. Toulhoat // Analytica Chimica Acta-2001.-№427.-P. 101-110
5. Beceiro-Gonzalez E. Interaction between metallic species and biological substrates: approximation to possible interaction mechanisms between the alga *Chlorella vulgaris* and arsenic (III) / E. Beceiro-Gonzalez, A. Taboada-de la Calzada, E. Alonso-Rodriguez, P. Lopez-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodriguez // Trends in Analytical Chemistry - 2000 - Vol. 19, №8

6. Гедройц К.К. Химический анализ почв. Избранные сочинения. М. - Т. 2.- 1955.- 601 с
7. ISO 17402:2008 Soil quality — Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials
8. ДСТУ ISO 17402:2013 «Якість ґрунту. Відбір та застосування методів оцінки біодоступності забруднюючих речовин у ґрунтах та ґрунтових матеріалах. Вимоги та керівництво» (ISO 17402:2008, IDT)