

## МЕТОДИЧНІ АСПЕКТИ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У ОРГАНІЧНІЙ ЧАСТИНІ ҐРУНТУ

О.А. Ликова<sup>1)</sup>

*ННЦ "Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського"*

*Досліджено ефективність різних методів визначення вмісту мікроелементів у ґрунті, зв'язаних з органічною частиною, а саме тих, де використовується дія  $H_2O_2$ , пірофосфатна та лужна екстракції. Виявлено, що для визначення вмісту мікроелементів у лабільній органічній речовині, потрібно збільшити концентрацію екстрагента максимально наближено до 1n розчину.*

**Ключові слова:** мікроелементи, органічна речовина, пероксид водню, лабільна органічна речовина ґрунту, гумінові кислоти.

**Стан проблеми.** Вивченню поглинання важких металів (ВМ) ґрунтом, опису закономірностей і механізмів цього процесу в літературі приділяється багато уваги як раніше, так і тепер [1, 5]. Багато робіт присвячено органічній частині ґрунту, як одному з основних факторів, що впливають на розподіл мікроелементів (МЕ) у ґрунтах. У 70-х роках М.Д. Степановою [12] було зроблено спробу визначити присутність, розмір та силу зв'язку МЕ з органічними речовинами ґрунтів. Останнім часом все більше зустрічається робіт, які присвячені дослідженню впливу гумусового стану ґрунту на рухомість МЕ [6], вивченню поведінки елементів у присутності фульвокислоти [8, 9] та ролі гумусових кислот у міграції ВМ [2, 4].

Метою даної роботи є дослідження методичних аспектів визначення вмісту мікроелементів, які зв'язані з органічною частиною ґрунту.

**Об'єкт та методи досліджень.** Об'єктом дослідження був чорнозем опідзолений важкосуглинковий з такими характеристиками: рН водний – 5,7, рН сольовий – 5,2, вміст гумусу – 3,7 %. Вміст мікроелементів (Co, Cu, Fe, Mn та Zn) у витягах та у ґрунті визначали методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії у 1n розчині хлороводневої кислоти. Цей реагент дозволяє вилучити з ґрунту потенційно доступні форми мікроелементів [7]. Окиснення ґрунту проводили за допомогою пероксиду водню за М.Д. Степановою [12]. Пірофосфатний витяг, осад гумінових кислот, рідину над осадом та залишок ґрунту було отримано за методом І.В. Тюріна у модифікації М.М. Кононової та Н.П. Бельчикової. Вилучення лабільної органічної речовини було виконано згідно з ДСТУ 4732 [3].

**Результати досліджень.**

**І. Визначення вмісту мікроелементів в органічній частині ґрунту після її окиснення перексидом водню**

<sup>1)</sup> Науковий керівник д.б.н. М.М. Мірошниченко

Пероксид водню ( $H_2O_2$ ) – нейтральний окиснювач, що не вносить у ґрунт ніяких сполук. Унаслідок окиснення органічної частини ґрунту мікроелементи, що входять до її складу, вивільнюються, що дозволяє визначити їхній уміст.

Результати експерименту, наведені у таблиці 1, показують, що суттєво вивільнюються лише залізо та марганець.

**1. Вилучення мікроелементів витяжкою 1n HCl з чорнозему опідзоленого без спалювання та після спалювання органічних речовин пероксидом водню**

Варіанти	Вміст мікроелементів, мг/кг ґрунту				
	Co	Cu	Fe	Mn	Zn
Ґрунт без обробки 30 % $H_2O_2$	6,45	6,71	2254	462	10,88
Ґрунт після обробки 30 % $H_2O_2$	6,19	7,54	3067	650	11,6
НІР <sub>05</sub>	2,83	2,64	475	41	3,30
НІР <sub>01</sub>	6,52	6,09	1095	95	7,61

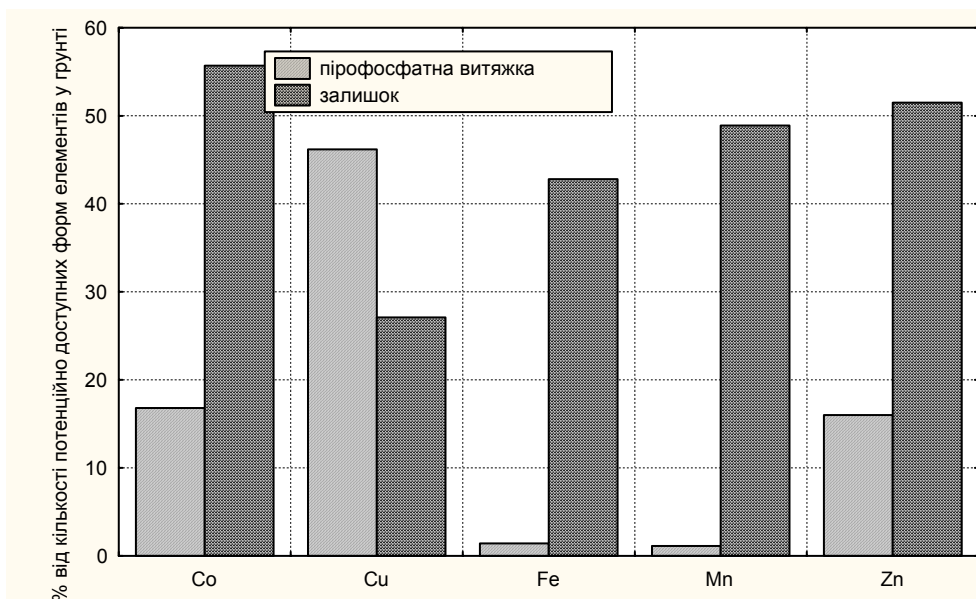
Відсутність достовірного збільшення екстракції Co, Cu та Zn після спалювання органічних речовин може мати такі пояснення: 1) майже усі МЕ в органічній частині є потенційно доступними; 2) МЕ, що вивільнюються після окиснення органічних речовин, одразу ж адсорбуються мінеральною частиною ґрунту.

На цей факт вказує у своїй статті Л.К. Садовникова [11], яка вважає, що під час виділення МЕ за допомогою витягів із ґрунту відбувається переосадження МЕ. Під час екстракції реагент, шляхом комплексоутворення або руйнування ґрунтових сполук, виділяє в розчин МЕ. Паралельно цей процес породжує утворення нових адсорбційних місць на аморфних сполуках, викликаючи переосадження тих МЕ, які перейшли у розчин, оскільки немає такого реагенту, що діє відразу на всі фази ґрунту. Тому під час виділення одного компонента реагент принаймні активізує поверхні інших компонентів, викликаючи перерозподіл тих МЕ, що перейшли у розчин.

**II. Визначення вмісту елементів у гумусових речовинах після екстракції пірофосфатом натрію**

В літературі є відомості про те, що пірофосфат натрію, як екстрагент, дозволяє вивільнити значну кількість гумусових речовин, які, в свою чергу, впливають на поведінку МЕ у ґрунті. В результаті екстракції вивільнюються МЕ, які міцно зв'язані з гумусом, а в залишку ґрунту залишаються лише ті МЕ, що входять до складу кристалічної решітки мінералів та нездатні переходити в розчин у природних умовах. Щоб визначити вміст цієї фракції, необхідно проаналізувати залишок ґрунту після вилучення із нього мікроелементів, які зв'язані з органічною речовиною [5].

У зв'язку з цим метою нашого дослідження було визначення вмісту МЕ у пірофосфатному витягу та у залишку ґрунту після екстракції гумусових речовин. Результати представлено на рисунку 1.



*Рис. 1. Вміст мікроелементів у пірофосфатному витягу з ґрунту (за методом М.М.Кононової і Н.П.Бельчикової) та у залишку ґрунту*

Результати досліджень показують, що в пірофосфатному витягу концентрується значна кількість міді (близько 46 % від кількості потенційно доступних мікроелементів у ґрунті). У меншій мірі у цьому витягу представлені сполуки кобальту і цинку, а заліза та марганцю міститься лише незначна кількість від вмісту потенційно доступних мікроелементів (1,4 % та 1,1 % відповідно). Подібні результати було здобуто раніше М.Д. Степановою [12].

Зовсім інше співвідношення МЕ спостерігається у залишку ґрунту, де частка Co, Fe, Mn і Zn становить 54-42 %, а на долю міді припадає лише 27 % від кількості потенційно доступних мікроелементів. Такий розподіл пов'язаний із тим, що ці елементи міцніше зв'язані з мінеральною частиною, ніж з органічною речовиною, тобто входять до складу мінеральних сполук.

Отже, пірофосфатна екстракція гумусових речовин штучно зменшує (майже вдвічі) сумарну кількість потенційно доступних форм мікроелементів. За відносною здатністю накопичуватися у гумусових речовинах чорнозему опідзоленого МЕ утворюють такий ряд: Cu > Co, Zn >> Fe, Mn.

### **III. Визначення МЕ в осаді гумінових кислот та в рідині над осадом**

Методикою визначення групового складу гумусу в модифікації М.М. Кононової та Н.П. Бельчикової передбачається осадження гумінових кислот сульфатною кислотою. Відомо, що сульфатна кислота є сильною кислотою і під час осадження гумінових кислот може штучно завищувати концентрацію МЕ у розчині над осадом за рахунок останнього. Водночас,

гумінові кислоти можна осаджувати і за допомогою полівалентних катіонів [10, 12]. Ми порівняли вміст МЕ у осаді та в розчині над ним за двох способів коагуляції – за допомогою  $H_2SO_4$  і  $CaCl_2$ .

У таблиці 2 показано вміст мікроелементів у осаді гумінових кислот досліджуваного чорнозему опідзоленого.

### 2. Вміст мікроелементів у осаді гумінових кислот

Варіанти	Вміст мікроелементів, мг/кг ґрунту				
	Co	Cu	Fe	Mn	Zn
Осадження $H_2SO_4$	1,07	1,03	79,05	1,18	2,12
Осадження $CaCl_2$	0,89	1,07	42,6	2,6	2,99
$t_r$	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78
$t_\phi$	0,35	1,28	2,74	5,17	0,57

З наведених даних видно, що достовірної різниці між цими способами осадження МЕ, за винятком Mn, немає. Так само, відсутні суттєві відмінності вмісту МЕ у рідині над осадом за різних способів осадження (таблиця 3).

### 3. Вміст мікроелементів у рідині над осадом

Варіанти	Вміст мікроелементів, мг/кг ґрунту				
	Co	Cu	Fe	Mn	Zn
Осадження $H_2SO_4$	1,18	3,52	36,98	4,58	5,2
Осадження $CaCl_2$	0,82	4,62	30,68	4,89	2,33
$t_r$	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78
$t_\phi$	0,89	1,84	0,97	0,53	2,31

Отримані результати дають можливість стверджувати, що кислотне осадження не чинить суттєвого впливу на перехід МЕ з осаду гумінових кислот до розчину. Отже, цей методичний захід є допустимим для подальшого визначення МЕ у виділених гумінових кислотах та фульвокислотах. Проте, повністю відносити кількість МЕ у розчині на рахунок фульвокислот не можна, тому що в ньому присутні й вільні форми МЕ.

### IV. Визначення МЕ у доступній (лабільній) органічній речовині

Лабільна органічна речовина – це "молода форма" гумусу, яка не міцно зв'язана з мінеральною частиною, здатна відносно швидко мінералізуватися та забезпечувати рослини поживними речовинами. Вона є джерелом не тільки азоту та фосфору, а ще й інших необхідних елементів живлення. Лабільні форми гумусу фізіологічно активні, впливають на ріст та формування корневих систем, дозволяють перевести залізо та мікроелементи у доступні для рослин форми [13].

Лабільний гумус виділяють з ґрунту за допомогою 0,2 н NaOH, що ускладнює подальшу екстракцію МЕ через нейтралізацію певної частини екстрагенту. За розрахунками, за співвідношення лужного фільтрату і екстрагенту 1н HCl як 2:1 концентрація екстракту становить 0,6 н, за 1:1 – 0,8 н, за 1:2 – 0,9 н HCl. Найбільша концентрація кислоти припадає на співвідношення 1:4 – це 0,95 н HCl.

З таблиці 4 видно, що за різних співвідношень вивільнюється різна кількість елементів. Існує прямий причинно-наслідковий зв'язок між збільшенням частки кислоти, взятої для екстрагування, підвищенням її концентрації і повнотою екстракції МЕ з лабільної органічної речовини. Найбільша кількість МЕ припадає на співвідношення 1:4, за якого виділилося майже 74,4 % Co від потенційно доступного запасу в ґрунті, 33,9 % Cu, 19,9 % Zn, 4,9 % і 2,7 % Fe і Mn відповідно.

**4. Вміст мікроелементів у лабільній органічній речовині (ОР) чорнозему опідзоленого за різних співвідношень з екстрагентом**

Варіанти	Вміст мікроелементів, мг/кг ґрунту				
	Co	Cu	Fe	Mn	Zn
Відношення фільтрату лабільної ОР та 1н HCl <b>2:1</b>	0,47	1,65	-	1,32	0,4
Відношення фільтрату лабільної ОР та 1н HCl <b>1:1</b>	0,61	2,08	7,5	1,73	0,54
Відношення фільтрату лабільної ОР та 1н HCl <b>1:2</b>	1,67	2,27	13,4	2,04	0,83
Відношення фільтрату лабільної ОР та 1н HCl <b>1:4</b>	2,41	1,97	44,3	3,27	1,03
Ґрунт (1н HCl)	3,24	5,8	891,2	123,3	5,16
НСП <sub>05</sub>	2,14	0,66	12,8	0,7	0,51
НСП <sub>01</sub>	3,12	0,97	18,6	1,02	0,75

Отже, з метою стандартизації умов вимірювань, у випадках визначення МЕ у лужних екстрактах із ґрунту треба збільшувати концентрацію HCl до того значення, щоб після нейтралізації вона відповідала рівню 1н розчину.

На цей час вже багато дослідників вважає, що визначення МЕ шляхом екстрагування накладає штучні умови на їхню реальну рухомість у ґрунті та доступність рослинам. Результати наших досліджень повністю підтверджують цю позицію відносно МЕ у органічній частині ґрунту як однієї з найбільш доступних форм. Подвійна екстракція, вторинне поглинання МЕ, утворення їхніх нерозчинних сполук, зменшення концентрації екстрагенту – це все причини, через які дослідник може одержати хибні дані щодо реального вмісту МЕ у органічній речовині ґрунту.

**Література:**

1. Головатий С.Е. Тяжелые металлы в агроэкосистемах. – Минск, 2002.
2. Добровольский В.В. Роль гуминовых кислот в формировании миграционных массопотоков тяжелых металлов // Почвоведение. – 2004. – № 1. – С. 32 – 39.
3. ДСТУ 4732:2007 Методи визначення доступної (лабільної) органічної речовини

4. Ладонин Д.В. Взаимодействия гуминовых кислот с тяжелыми металлами // Почвоведение.– 1997.– № 7.– С. 806 – 811.
5. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение.– 2002.– №6.– С. 682–692.
6. Макаренко Н.А. Вплив природних та антропогенних факторів на рухомість важких металів у ґрунті // Агрохімія і ґрунтознавство. 2001.– вип.61.– С. 213 – 219.
7. МВВ 31-497058-016-2003 Визначення вмісту міцнофіксованих форм важких металів (Co, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Mn, Fe) у ґрунті у хлористоводневій витяжці на атомно-абсорбційному спектрофотометрі //Методики визначення складу та властивостей ґрунтів. Кн. 1. – Харків: КП Друкарня № 13, 2004. – С.193 – 210.
8. Пинский Д.Л. Поведение Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) в системе раствор природные сорбенты в присутствии фульвокислоты // Почвоведение.– 2004.– № 3.– С. 291– 300.
9. Понизовский А.А., Студеникина Т.А., Мироненко Е.В. Поглощение ионов меди (II) почвой и влияние на него органических компонентов почвенных растворов // Почвоведение.– 1999.– № 7.– С. 850 – 859.
10. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. – Ленинград.– Наука, 1980.– 222 с.
11. Садовникова Л.К. Использование почвенных вытяжек при изучении соединений тяжелых металлов. // Химия в сельском хозяйстве, 1997, №2.
12. Степанова М.Д. Микроэлементы в органическом веществе. – Новосибирск: Наука, 1976.– 107с.
13. Тейт Р. III. Органическое вещество почвы. – М.: Мир, 1991.– 400с.

## **METHODICAL ASPECTS OF MICROELEMENTS CONTENT DETERMINATION IN SOIL ORGANIC MATTER**

**O.A. Lykova**

*NSC «Institute for Soil Science and Agrochemistry Research named after O.N. Sokolovsky»*

The effectiveness of soil microelements determination methods related to soil organic part were investigated, including by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pyrophosphate and alkaline extractions. It is exposed that during determination of microelements content in a lability soil organic matter it is necessary eded to increase the concentration of extragent maximum approximately to 1N solution.

**Key words:** microelements, organic matter, peroxide, lability soil organic matter, humic acids