ПОДВИЖНОСТЬ НИТРАТ-ИОНОВ В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ

ПЕТРОВ В. Г., ХАННАНОВ Д. А., ШУМИЛОВА М. А., СУКСИН Н. Е.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. На экспериментальном стенде, моделирующем воздействие атмосферных осадков в виде дождя на поверхностный слой почвы, проведено исследование подвижности нитрат-ионов в дерново-подзолистой почве при ее загрязнении нитратом калия в количествах 5, 10 и 20 ПДК по нитрат-иону. Установлена высокая подвижность нитрат-ионов в почве. Половина нитрат-ионов при загрязнении 5-20 ПДК переходит в грунтовые или поверхностные воды с атмосферными осадками через 1-3 месяца, что ведет к загрязнению водоемов и их эвтрофикации. Попадание нитратов в грунтовые воды может приводить к загрязнению источников питьевой воды. Это следует учитывать при мониторинге загрязнения нитратами, а также при разработке способов снижения содержания нитратов в почве.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: загрязнение почвы, подвижность нитрат-иона, нитрат калия.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения нитратами почв связана с внесением азотных удобрений [1], что приводит к нарушению биогеохимического круговорота азота. Это проявляется в водной среде, в частности, при формировании эвтрофии, за счет смыва с почв избыточного количества нитратного азота [2 – 5]. Целью работы являлось определение параметров подвижности нитрат-ионов в поверхностном почвенном слое, для прогноза поведения загрязняющего вещества. Для этого в почву вносили нитрат калия в количестве 5, 10, 20 ПДК по нитрат-иону.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Подвижность нитрат-ионов в почве для нитрата калия изучалась на экспериментальном стенде [6], который представляет физическую модель воздействия атмосферных осадков на загрязненный слой почвы. По результатам исследований определяли параметры подвижности – наблюдаемую константу выделения и период полувыведения нитрат-иона из загрязненного слоя почвы [7, 8].

Определение нитрат-ионов проводилось с помощью ионо-селективного электрода [9].

Расчет степени выделения проводился на основании средних экспериментальных данных, которые получали в трех параллельных опытах, значение относительного стандартного отклонения находится в пределах 5 %. В экспериментах использовалось вещество KNO_3 квалификации «х.ч.». Загрязнение почвы нитратами проводили в количествах 5, 10 и 20 ПДК по нитрат-иону. Исследования проводили для образца дерново-подзолистых почв, которые наиболее характерны для Удмуртской Республики [10]. Характеристика дерново-подзолистой почвы приведена в табл. 1. Фоновое содержание нитратов в дерново-подзолистой почве составляло 109,7 мг/кг и не превышает ПДК (130 мг/кг) [11].

Таблица 1

Характеристика дерново-подзолистой почвы

Тип почвы	Гранулометрический состав	Влажность, %	Зольность, %	Гумус, %	pH	
					H ₂ O	KCl
Дерново-сильноподзолистая слабосмытая	тяжело-суглинистая	1,6	95,7	1,58	6,29	5,60

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подвижность нитрат-ионов при загрязнении KNO_3 :

В табл. 2 и на рисунке приведены зависимости степени выделения нитрат-ионов из загрязненной почвы в зависимости от объема пропущенной воды при загрязнении почвы 5, 10 и 20 ПДК по нитрат-иону. Скорость фильтрации воды через загрязненный слой почвы составляла $\omega = 1,7 \cdot 10^{-2}$ мл/с.

Таблица 2

Зависимость степени выделения нитрат-ионов при загрязнении KNO_3 от объема пропущенной воды

№ п/п	Объем пропущенной воды, мл	Степень выделения, α		
		загрязнение 5 ПДК по нитрат-иону	загрязнение 10 ПДК по нитрат-иону	загрязнение 20 ПДК по нитрат-иону
1	100	0,270	0,333	0,343
2	200	0,399	0,615	0,501
3	300	0,448	0,782	0,580
4	400	0,473	0,802	0,638
5	500	0,480	0,809	0,658
6	600	0,482	0,813	0,664
7	700	0,484	0,814	0,666
8	800	0,486	0,815	0,668
9	900	0,489	0,816	0,669
10	1000	0,491	0,818	0,670

Рис. Зависимость степени выделения нитрат-ионов – α от объема пропущенной воды при загрязнении KNO_3 в количестве 5, 10 и 20 ПДК по нитрат-иону

На основании полученных зависимостей был определен порядок процесса выделения в соответствии с формулой [15]:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{V_1}{V_2} \frac{\omega_2}{\omega_1} = \left(\frac{C_{0,2}}{C_{0,1}} \right)^{n-1}, \quad (1)$$

где τ_1 , τ_2 – время, за которое из почвы с разным исходным содержанием загрязняющего вещества $C_{0,1}$, $C_{0,2}$, будет выделено одно и то же количество вещества в долях от исходного содержания – α ; V_1 , V_2 – соответствующие этим временам объемы пропущенной через образец воды при скоростях пропускания ω_1 , ω_2 .

В табл. 3 приведены результаты расчета порядка процесса для начального количества внесенного нитрат-иона в 5 и 10 ПДК. Было установлено, что значение порядка выделения для нитрат-иона близко к порядку выделения для арсенит-иона [12] и отличается от порядка выделения для хлорид-ионов, хромат-ионов и катионов ряда тяжелых металлов [13 – 15]. Это может объясняться высокой растворимостью нитрата калия.

Таблица 3

Порядок процесса выделения нитрат-ионов при загрязнении KNO_3 для начального количества внесенного нитрат-иона в 5 и 10 ПДК

Степень выделения, α	Порядок процесса выделения, n
0,30	2,11
0,35	2,34
0,40	2,48

В соответствии с рассчитанным порядком процесса были определены наблюдаемые константы выделения в соответствии с формулой:

$$\kappa_n = \frac{\omega}{V} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \quad (2)$$

и рассчитаны периоды полувыведения нитрат-иона из загрязненной почвы в соответствии с формулой:

$$T_{r,0,5} = \frac{1}{\kappa_n S \sum_{i=0}^m \frac{H_{r,i}}{\omega_i}}, \quad (3)$$

где $T_{r,0,5}$ – период полувыведения при $\alpha = 0,5$, S – площадь почвенного покрова, на которую было оказано техногенное воздействие; $H_{r,i}$ – годовая высота отдельного вида атмосферных осадков в виде дождя (слабый дождь, дождь, сильный дождь, талые воды), в мм; ω_i – скорость прохождения воды через загрязненную почву, мл/с, m – количество видов осадков в виде дождя.

В табл. 4 приведены значения наблюдаемой константы скорости и величины периода полувыведения для нитрат-ионов в исследуемой дерново-подзолистой почве, в соответствии с метеонаблюдениями для г. Ижевска [10, 16].

Таблица 4

Параметры подвижности нитрат-ионов в почве при загрязнении KNO_3

Уровень загрязнения нитрат-ионами	Наблюдаемая константа выделения, $\kappa_n, \text{с}^{-1}$	Период полувыведения $T_{0,5}$, суток
5 ПДК	$4,6 \cdot 10^{-5}$	80,19
10 ПДК	$1,2 \cdot 10^{-4}$	30,76
20 ПДК	$5,5 \cdot 10^{-5}$	66,67

ВЫВОДЫ

Проведены исследования подвижности нитрат-ионов в дерново-подзолистой почве, характерной для Удмуртской Республики. Установлена высокая подвижность нитрат-ионов в почве. Половина нитрат-ионов при загрязнении 5 – 20 ПДК переходит в грунтовые или поверхностные воды с атмосферными осадками через 1 – 3 месяца, что ведет к загрязнению водоемов и их эвтрофикации. Попадание нитратов в грунтовые воды может приводить к загрязнению источников питьевой воды. Это следует учитывать при мониторинге загрязнения нитратами, а также при разработке способов снижения содержания нитратов в почве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ягодин Б. А., Смирнов П. М., Петербургский А. В. *Агрохимия* / под ред. Б. А. Ягодина. 2-е изд. М.: Агропромиздат, 1989. 639 с.
2. Попова Л. Ф., Шевчинская Н. В. Особенности накопления нитратов в различных типах почв селитебного ландшафта Архангельска // Научный электронный архив. URL: <http://econf.rae.ru/article/5493> (дата обращения: 15.01.2020).
3. Иванов В. С., Черкасова О. А. Загрязнение почв г. Витебска сульфатами, нитратами и нефтепродуктами // Вестник Витебского государственного медицинского университета, 2011. Т. 10, № 4. С. 111-119.
4. Орлов Д. С., Малинина М. С., Мотузова Г. В., Садовникова Л. К. и др. Химическое загрязнение почв и их охрана: Словарь-справочник. М.: Агропромиздат, 1991. 305 с.
5. Котегов Б. Г., Аксенова Н. П., Захаров В. Ю., Холмогорова Н. В., Фефилова К. К. Биологические и химические эффекты антропогенного эвтрофирования Ижевского водохранилища / под ред. Б. Г. Котегова. Ижевск: Удмуртский университет, 2013. 177 с.
6. Петров В. Г., Шумилова М. А. Способ исследования особенностей поведения загрязняющих веществ в почвах // Патент РФ № 2590554, 2016.
7. Киреев В. А. Курс физической химии. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1975. 776 с.
8. Петров В. Г., Шумилова М. А. Способ изучения в лабораторных условиях подвижности техногенных загрязнений в почве // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 2. С. 257-260.
9. ГОСТ 26951-86 Почвы. Определение нитратов ионометрическим методом. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200023499> (дата обращения: 9.01.2020).
10. О состоянии окружающей природной среды Удмуртской Республики в 2015 г.: Государственный доклад. Ижевск: ИжГТУ, 2016. 261 с.
11. ГН 2.1.7.2041-06 Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293850/4293850511.htm> (дата обращения 14.01.2020).
12. Петров В. Г., Шумилова М. А. Поведение арсенита натрия в почвах Удмуртии. Ижевск: Изд-во Института механики УрО РАН, 2016. 175 с.
13. Петров В. Г., Ханнанов Д. А., Балицкий Я. А. Подвижность хлорид-ионов в дерново-подзолистой почве при загрязнении хлоридами щелочных металлов // Химическая физика и мезоскопия. 2019. Т. 21, № 2. С. 290-295.
14. Петров В. Г., Шумилова М. А., Новикова Н. В. Определение параметров подвижности для бихромата калия в загрязненном почвенном слое // Химическая физика и мезоскопия, 2016. Т. 18, № 2, С. 289-295.
15. Петров В. Г., Балицкий Я. А., Ханнанов Д. А., Шумилова М. А. Исследование загрязнения почвы использованными химическими источниками тока // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика, 2017. № 4. С. 115-123.
16. Архив фактической погоды в Ижевске [Электронный ресурс]. URL: <http://www.meteoprog.kz/ru/fwarchive/Izhevsk/> (дата обращения: 9.01.2020).

Mobility of nitrate ions in sod-podzolic soil

Petrov V. G., Khannanov D. A., Shumilova M. A., Suksin N. E.

Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russia

SUMMARY. On an experimental stand that simulates the effect of atmospheric precipitation in the form of rain on the surface layer of soil, the study of the mobility of nitrate ions in sod-podzolic soil when it is contaminated with potassium nitrates in amounts of 5, 10 and 20 MPC for nitrate ion was conducted. High mobility of nitrate ions in the soil was established. Half of the nitrate ions contaminated with 5-20 MPC pass into ground or surface water with atmospheric precipitation in 1-3 months, which leads to contamination of reservoirs and their eutrophication. Nitrates entering ground water can lead to contamination of drinking water sources. This should be taken into account when monitoring nitrate pollution, as well as when developing ways to reduce the nitrate content in the soil.

KEYWORDS: pollution of the soil, the mobility of the nitrate ion, the potassium nitrate.

REFERENCES

1. Yagodin B. A., Smirnov P. M., Peterburgskiy A. V. *Agrokhimiya* [Agrochemistry]. Pod red. B. A. Yagodina. 2-e izd. Moscow: Agropromizdat, 1989. 639 p.
2. Popova L. F., Shevchinskaya N. V. Osobennosti nakopleniya nitratov v razlichnykh tipakh pochv v zhilom landshafte Arkhangel'ska [Features of nitrate accumulation in various types of soils in the residential landscape of

- Arkhangelsk]. *Nauchnyy elektronnyy arkhiv* [Scientific electronic archive]. URL: <http://econf.rae.ru/article/5493> (accessed January 15, 2020).
3. Ivanov V. S., Cherkasova O. A. Zagryaznenie pochv g. Vitebska sul'fatami, nitratami i nefteproduktami [Pollution of Vitebsk city soils with sulfates, nitrates and oil products]. *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo meditsinskogo universiteta* [Vestnik of Vitebsk State Medical University], 2011, vol. 10, no. 4, pp. 111-119.
4. Orlov D. S., Malinina M. S., Motuzova G. V., Sadovnikova L. K. i dr. *Khimicheskoe zagryaznenie pochv i ikh okhrana* [Chemical pollution of soils and their protection]: Slovar'-spravochnik. Moscow: Agropromizdat Publ., 1991. 305 p.
5. Kotegov B. G., Aksenova N. P., Zakharov V. Yu., Kholmogorova N. V., Fefilova K. K. *Biologicheskie i khimicheskie efekty antropogennogo evtrofirovaniya Izhevskogo vodokhranilishcha* [Biological and chemical effects of anthropogenic eutrophication of Izhevsk reservoirs]. Pod red. B. G. Kotegova. Izhevsk: Udmurtskiy universitet Publ., 2013. 177 p.
6. Petrov V. G., Shumilova M. A. Sposob issledovaniya osobennostey povedeniya zagryaznyayushchikh veshchestv v pochvakh [Method for studying the behavior of pollutants in soils]. *Patent RU 2590554*, 2016.
7. Kireev V. A. *Kurs fizicheskoy khimii* [Course of physical chemistry]. 3-e izd., pererab. i dop. Moscow: Chemistry Publ., 1975. 776 p.
8. Petrov V. G., Shumilova M. A. Sposob izucheniya podvizhnosti tekhnogennykh zagryazniteley v pochve v laboratornykh usloviyakh [Way of studying in laboratory conditions of mobility of technogenic pollutants in soil]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2012, vol. 14, no. 2, pp. 257-260.
9. GOST 26951-86 Pochvy. Opredeleniye nitratov ionometricheskim metodom [GOST 26951-86 of the Soil. Determination of nitrates by ionometric method]. URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200023499> (accessed January 09, 2020).
10. *O sostoyanii okruzhayushchey sredy Udmurtskoy Respubliki v 2015 g.* [On the state of the environment of the Udmurt Republic in 2015]: State report. Izhevsk: ISTU Publ., 2016. 261 p.
11. GN 2.1.7.2041-06 *Gigienicheskie normativy. Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v pochve* [GN 2.1.7.2041-06 Hygiene standards. Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in soil] URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293850/4293850511.htm> (accessed January 14, 2020).
12. Petrov V. G., Shumilova M. A. *Povedenie arsenita natriya v pochvakh Udmurtii* [Behavior of arsenite sodium in the soils of the Udmurt Republic]. Izhevsk: Institut mekhaniki UrO RAN Publ., 2016. 175 p.
13. Petrov V. G., Khannanov D. A., Balitskiy Ya. A. Podvizhnost' khlorid-ionov v drevno-podzolistoy pochve pri zagryaznenii khloridami shchelochnykh metallov [Mobility of the chloride ions in sod-podzolic soil under pollution by chlorides of alkali metals]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2019, vol. 21, no. 2, pp. 290-295. <https://doi.org/10.15350/17270529.2019.2.31>
14. Petrov V. G., Shumilova M. A., Novikova N. V. Opredeleniye parametrov podvizhnosti dlya bikhromata kaliya v zagryaznennoy sloye pochvy [Determination of the parameters of mobility for potassium dichromate in contaminated soil layer]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2016, vol. 18, no. 2, pp. 289-295.
15. Petrov V. G., Balitskiy Ya. A., Hannanov D. A., Shumilova M. A. Issledovaniye zagryazneniya pochvy ispol'zovannymi khimicheskimi istochnikami toka [Study of soil contamination by used chemical current sources]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya ekologiya. Urbanistika* [Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Applied ecology. Urban studies], 2017, no. 4, pp. 115-123. <https://doi.org/10.15593/2409-5125/2017.04.09>
16. *Arkhiv aktual'noy pogody v Izhevsk* [Archive of actual weather in Izhevsk] [Electronic resource]. URL: <http://www.meteoprog.kz/ru/fwarchive/Izhevsk/> (accessed January 09, 2020).

Петров Вадим Генрихович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 21-89-55, e-mail: petrov@udman.ru

Ханнанов Денис Альбертович, аспирант УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 21-89-55, e-mail: hannanov-denis@mail.ru

Шумилова Марина Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 21-89-55, e-mail: mashumilova@mail.ru

Суксин Никита Евгеньевич, аспирант УдмФИЦ УрО РАН, тел. (3412) 21-89-55, e-mail: nutrehun@mail.ru