СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОЧВЫ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

М.В. Бурачевская[1], Т.М. Минкина[1], д.б.н., О.Г. Назаренко[2], д.б.н., С.С. Манджиева[1], к.б.н., С.Ю. Бакоев[3],

[1]Факультет биологических наук Южного федерального университета, [2]Федеральное государственное учреждение государственного центра агрохимической службы «Ростовский», [3]Донской ГАУ

Показано распределение по формам соединений меди, цинка и свинца в искусственно загрязненном черноземе обыкновенном модельного опыта. Проведен сравнительный анализ двух методов последовательного фракционирования металлов – Тессиера и Миллера.

Ключевые слова: почва, тяжелые металлы, методы фракционирования, формы соединений.

Тяжелые металлы (ТМ) представляют серьезную опасность для окружающей среды и, в частности, для почв. В изучении состава соединений ТМ в почвах и механизмов их трансформации эффективно применение модельного загрязнения, которое позволяет сравнивать не только различные методы экстрагирования металлов из почв, но и более наглядно, без посторонних факторов выявить картину состава соединений металлов в почвах. Результаты фракционного распределения соединений тяжелых металлов в загрязненной почве зависят от применяемого метода последовательной экстракции и связаны с селективностью конкретных экстрагентов, прочностью связи металлов с определенными почвенными компонентами.

Для изучения состава соединений ТМ в почвах разработано большое количество разнообразных методов фракционирования, то есть разделения всех присутствующих в почве соединений ТМ на фракции или формы соединений, различающихся по каким-либо признакам. Чаще всего используют методы последовательных селективных вытяжек из одной навески почвы. Наиболее распространенным методом последовательного фракционирования в почвах является метод Тессиера (Tessier et al, 1979). Наряду с методом Тессиера заслуживает внимание метод Миллера (Miller et al, 1986), который позволяет извлекать большее количество фракций тяжелых металлов из почв.

Цель работы – изучить распределение соединений меди, цинка и свинца в почве модельного опыта, предварительно загрязненной ацетатами этих металлов, на основе разных методов фракционирования.

Методика. Для проведения модельного опыта была использована почва – чернозем обыкновенный карбонатный, которую искусственно загрязняли ацетатами меди, цинка и свинца в дозе 2000 мг/кг почвы. Соли уксусной кислоты для моделирования загрязнения почвы были выбраны в связи с их хорошей растворимостью, а, следовательно, быстрым и полным взаимодействием с почвенной массой. В отличие от солей с остатками минеральных кислот, гидролиз ацетатов тяжелых металлов не сопровождается резким сдвигом в область сильнокислой реакции; ацетат-анионы являются естественным продуктом метаболизма растений и не способны значительно изменять питательный режим почвы. Загрязнение почвы – монометальное. Инкубация почвы с металлами составляла 1 год. В почве постоянно поддерживали наименьшую полевую влагоемкость, после чего отбирали образцы для фракционирования тяжелых металлов.

Метод Миллера предусматривает выделение из почвы водных, обменных, связанных с карбонатами, нерастворимых форм металлов (связанных с алюмосиликатами или остаточные), связанных с оксидами Mn, органическим веществом, аморфными и кристаллическими оксидами Fe [5].

Схема фракционирования соединений металлов по методу Тессиера обеспечивает выделение пяти фракций соединений тяжелых металлов: обменной и остаточной, связанной с карбонатами, с оксидами Fe и Mn, с органическим веществом.

После проведения каждой экстракции осуществляют разделение жидкой и твердой фаз центрифугированием [6]. Определение ТМ в полученных экстрактах проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре (ААС).

Результаты и их обсуждение. Во всех методах фракционирования предусмотрено извлечение соединений ТМ непрочно- и прочносвязанных с почвенными компонентами (табл. 1). Однако каждый метод позволяет извлекать разные формы прочно- и непрочносвязанных соединений ТМ. Так, например, в методе Миллера выделяют водорастворимую и обменную фракцию, тогда как у Тессиера лишь обменную, в состав которой входит также и водорастворимая. Экстрагенты для определения одних и тех же форм различны. Например, у Тессиера для определения обменных форм используют 1 М $MgCl_2$, у Миллера 0,5 М $Ca(NO_3)_2$.

1. Экстрагенты для фракционирования соединений тяжелых металлов в почвах

Метод фракционирования	Фракция								
	водорастворимая	обменная	Связанная						остаточная
			с карбонатами	с Mn оксидами	с органикой	с аморфными оксидами Fe	с кристаллическими оксидами Fe	с Fe и Mn	
Миллера (Miller, 1986)	Бидистиллированная вода	0,5 М $Ca(NO_3)_2$ pH 7 (доведен CaO)	0,44 М CH_3COOH + 0,1 М $Ca(NO_3)_2$	0,1 М $NH_2OH \cdot HCl$ + 0,01 М HNO_3	0,1 М $Na_4P_2O_7$	0,175 М $(NH_4)_2C_2O_4$ + 0,1 М $H_2C_2O_4$ (реактив Тамма)	0,175 М $(NH_4)_2C_2O_4$ + 0,1 М $H_2C_2O_4$ (ультрафиолет)	-	Остаток после предыдущих обработок
Тессиера (Tessier, Camp bell, Bisson, 1979)	-	1 М $MgCl_2$	1 М CH_3COONa (с CH_3COOH)	-	30% H_2O_2 + 0,02М HNO_3, pH 2, затем 3,2М CH_3COONH_4 в 20% HNO_3	-	-	0,04 М $NH_2OH \cdot HCl$ в 25% CH_3COONH_4	То же

По методу Миллера отдельно выделяют фракции, связанные с оксидами марганца, с аморфными и кристаллическими оксидами железа, тогда как по методу Тессиера выделяют одну фракцию, связанную с оксидами марганца и железа.

Ионы ТМ, поглощенные оксидами железа и марганца, определяют после растворения этих почвенных компонентов. Методы по их извлечению не лишены недостатков, так как применяемые экстрагенты могут затрагивать и другие почвенные компоненты (прежде всего гумус), завышая при этом результаты. Реактивы в обоих методах вместе с оксидами железа извлекают также оксиды марганца. Для отдельного определения связанных с оксидами марганца тяжелых металлов в методе Миллера выделение их должно предшествовать извлечению ТМ, связанных с органическим веществом [2].

Методы определения ТМ, связанных с гумусовыми кислотами предполагают либо перевод их в раствор, либо их минерализацию. К первой группе методов можно отнести фракционирование по Миллеру. В этом случае используют растворение гуминовых кислот пирофосфатом натрия в щелочной среде и удерживание ионов тяжелых металлов в растворе благодаря сильной комплексообразующей способности пирофосфат-иона [2]. Экстрагент может затрагивать также минеральные почвенные компоненты. Возможно частичное растворение железистых пленок, что может привести к завышению результатов.

Вторая группа методов определения ТМ, связанных с органическим веществом, основана на его полном разрушении. К ней можно отнести метод Тессиера, когда применяют раствор пероксида водорода в кислой среде. Обработку почвы ведут при нагревании, что может привести к изменению степени извлечения ТМ из почвы.

2. Фракционный состав меди, цинка и свинца в черноземе обыкновенном при внесении металлов в дозе 2000 мг/кг

Металл	Метод	Фракция					Общее содержание
		обменная	связанная с карбонатами	связанная с Fe-Mn оксидами	связанная с органическим веществом	Остаточная	
Cu	Миллера	36,60 1,8	69,10 3,4	392,70 19,2	506,80 24,8	1037,80 50,8	2043
	Тессиера	67,36 3,3	52,72 2,6	493,12 24,1	882,32 43,2	547,48 26,8	
Pb	Миллера	16,01 0,8	2,56 0,1	304,16 14,9	654,98 32,1	1062,29 52,1	2040
	Тессиера	15,57 0,8	6,70 0,3	308,48 15,1	905,64 44,4	803,61 39,4	
Zn	Миллера	106,00 5,1	96,00 4,6	458,40 22,1	125,44 6,0	1288,16 62,1	2074
	Тессиера	64,80 3,1	49,44 2,4	369,64 17,8	820,80 39,6	769,32 37,1	

Примечание. Над чертой – мг/кг, под чертой – % от общего содержания.

Использование метода Тессиера на искусственно загрязненном черноземе модельного опыта показало (табл. 2), что внесенные в почву ТМ образовали следующие формы соединений: медь и свинец: фракция, связанная с органическим веществом > остаточная > связанная с оксидами Fe и Mn > обменная > связанная с карбонатами; цинк: фракция связанная с оксидами Fe и Mn > остаточная > связанная с органическим веществом > обменная > связанная с карбонатами.

По методу Миллера были получены следующие ряды фракционного состава: медь и свинец: остаточная фракция > связанная с органическим веществом > связанная с оксидами Fe и Mn > обменная > связанная с карбонатами; цинк: остаточная фракция > связанная с оксидами Fe и Mn > связанная с органическим веществом > обменная > связанная с карбонатами.

Анализируя полученные результаты можно отметить, что наблюдаются сходные различия в поведении меди, цинка и свинца, установленные на основе данных методов Миллера и Тессиера. Так, медь и свинец накапливаются преимущественно во фракции органического вещества, а цинк – в оксидах и гидроксидах Fe и Mn. При этом, различия в содержании металлов во фракции органического вещества выражены сильнее по методу Миллера.

Наблюдаются расхождения в распределении меди по фракциям при использовании разных методов. Так, по методу Миллера, наибольшее количество меди сосредоточено в остаточной фракции, а по методу Тессиера – в органическом веществе почвы.

Различаются результаты по содержанию обменных форм соединений меди, большее количество которых извлекают 1 М $MgCl_2$. Так как экстрагенты для выделения металла, связанного с карбонатами, по двум методам схожи (см. табл. 1), получают и близкие результаты по содержанию меди в этой фракции.

Имеются некоторые расхождения в результатах распределения форм соединений цинка в почвах при использовании данных методов фракционирования. Имеются некоторые расхождения в результатах распределения форм соединений цинка в почвах при использовании данных методов фракционирования. По методу Тессиера большая часть металла сосредоточена во фракции, связанной с органическим веществом. Однако содержание цинка в этой фракции меньше, чем для соединений меди и свинца, что согласуется с их комплексообразующей способностью, которая убывает в ряду: Pb ≥ Cu > Zn [7].

В методе Миллера большая часть цинка находится в остаточной форме, на втором месте – оксиды Fe и Mn, содержание в этой фракции цинка в 1,7 раза ниже, чем по Тессиеру. Это может быть связано с образованием в ходе экстракции оксалатом (реактив Тамма) прочного нерастворимого оксалата цинка [1]. Доля цинка в органическом веществе не превышает 6% от его общего содержания. Установлено более высокое содержание металла в обменной форме по сравнению с медью и свинцом, что говорит о большой подвижности и доступности цинка в почвах.

Отмечается склонность свинца накапливаться в органическом веществе почвы, а также его сродство к железу и марганцу [3, 4] и эта закономерность отчетливо проявляется в схеме фракционирования Тессиера. По методу Миллера наибольшая часть свинца закреплена в почвенных силикатах (что характерно для всех металлов по этому методу). В целом, данные по распределению свинца по формам соединений, полученные на основе двух методов фракционирования, имеют сходную закономерность.

Выводы. Установлено, что результаты фракционного состава соединений ТМ в загрязненной почве зависят от применяемого метода последовательной экстракции. По методу Тессиера наибольшее количество всех исследуемых металлов содержится в органическом веществе почв, что не характерно для цинка, тогда как по методу Миллера проявляется преобладание цинка во фракции полуторных оксидов по сравнению с накоплением в органическом веществе. Другим отличием результатов, полученных по методу Миллера, является доминирование остаточной фракции для меди, цинка и свинца.

Однако можно отметить ряд общих закономерностей, выявленных на основе применения двух исследуемых методов. Так, для меди и свинца характерны сродство к органическому веществу почвы и высокое содержание цинка в обменной фракции.

Работа поддержана грантами РФФИ № 11-05-90351-РБУа, Министерства образования и науки РФ ГК № 16.740.11.0528; ГК № 1.2.1 - 16.740.11.0054.

Литература. 1. *Водяницкий Ю.Н.* Изучение фаз-носителей Zn, Pb в почвах методами химического фракционирования и синхротронного рентгеновского анализа // Агрохимия.- 2010.- №8.- С. 77-86. 2. *Ладонин Д.В.* Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Химия почв.- 2002.- №6.- С. 682-692. 3. *Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г.* и др. Комбинированный прием фракционирования соединений металлов в почвах // Почвоведение.- 2008.- №11.- С. 1324-1333. 4. *Плеханова И.О., Бамбушева В.А.* Экстракционные методы изучения состояния тяжелых металлов в почвах и их сравнительная оценка // Почвоведение.- 2010.- №9.- С. 1081-1088. 5. Berti W.R., Jacobs L.W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage studge applications // J. Environ. Qual. 1996. V. 25. P. 1025-1032. 6. Tessier A., Campbell P. G. O., Bisson M. Sequental extraction procedure for the speciation of the particulate trace metals // Analytical Chem. 1979. V. 51. P. 844-855. 7. Stevenson F.J., Fitch A. Cooper in soil and plant. New York: Academic pr.1981. 357 p.

COMPARATIVE STUDY OF SEQUENTIAL EXTRACTION METHODS FOR SOIL CONTAMINATION WITH HEAVY METALS

M.V. Burachevskaya[1], T.M. Minkina[1], O.G. Nazarenko[2], S.S. Mandzhieva[1], S.Yu. Bakoev[3]
[1]Faculty of Biological Sciences, South Federal University
ul. Bolshaya Sadovaya 105/42, Rostov-on-Don, 344006 Russia
[2]Rostovskii State Center of Agrochemical Service
ul. Institutskaya 2, Rassvet, Aksai raion, Rostov oblast, 346735 Russia
[3]Don State Agricultural University
Persianovsky, Octyabr'skii raion, Rostov oblast, 346493 Russia
e-mail: mechtatelnitsa@bk.ru

The distribution of copper, zinc, and lead forms in artificially contaminated ordinary chernozem was studied in a model experiment. A comparative analysis of two methods for the sequential fractionation of metals — the Miller method (Miller et al., 1986) and the Tessier method (Tessier et al., 1979) — was done.
Keywords: soil, heavy metals, fractionation methods, forms of compounds.