

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕТОДИКИ ТЕССИЕРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ФОНОВЫХ ПОЧВАХ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ

Н.А. Бородина, канд. биол. наук, научный сотрудник
Институт геологии и природопользования ДВО РАН
(Россия, г. Благовещенск)

DOI:10.24412/2500-1000-2022-1-1-6-10

Аннотация. Предложена методика определения форм тяжелых металлов на основе последовательного экстрагирования по модифицированной схеме Тессьера. Проведена оценка содержания элементов-токсикантов, имеющих различный класс опасности, в почвах естественных природных ландшафтов. Фоновые почвы представлены следующими типами: буроземы лесные, буроземы таежные, серогумусовые и перегнойные почвы. Впервые исследован фракционный состав соединений меди, цинка, марганца, кобальта, никеля, свинца в фоновых почвах Амурской области.

Ключевые слова: подвижные формы тяжелых металлов, фоновые почвы, фракционный состав.

Оценка качества компонентов окружающей среды в Российской Федерации базируется на использовании предельно допустимых и фоновых концентраций загрязняющих веществ. Использование фоновых концентраций на региональном уровне обычно ограничено из-за отсутствия регламентированных значений. Состояние ионов тяжелых металлов (ТМ), степень их связанности с компонентами почв для фоновых территорий практически не изучены.

В настоящей статье на примере Амурской области приводятся фоновые концентрации валовых и подвижных форм ТМ, таких как Cu, Zn, Mn, Co, Ni, Pb для различных типов почв. Полученные в ходе фракционирования данные позволят оценить степень подвижности ТМ в фоновых почвах и использовать полученные данные при оценке антропогенного воздействия.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования служили фоновые почвы различных типов (буроземы лесные, буроземы таежные, перегнойные, серогумусовые), отобранные в 10 точках Амурской области (районы Благовещенский, Белогорский, Свободненский, Зейский, Тындинский, Ромненский.). Было отобрано 50 проб почвенных образцов по ГОСТ 17.4.4.02-2017 [1].

Валовое содержание ТМ в почвах определяли после разложения смесью концентрированных кислот: HF, HNO₃ и HCl с последующим растворением в горячем растворе 1 М соляной кислоты.

Для выделения фракций ТМ с различной подвижностью использовали метод последовательной экстракции из почвенной пробы различными реагентами. При этом реагентом последовательно извлекаются фракции элементов, различающиеся по типу связи с почвой. Существует несколько методик последовательного экстрагирования с разным количеством ступеней экстракции. Мы использовали последовательность фракционирования ТМ в почвенных образцах по измененной схеме Тессьера (табл. 1). Методика была апробирована при анализе экологического состояния урбанизированных территорий Амурской области [2, 3]. Методика фракционирования была модифицирована в связи с требованиями к атомно-абсорбционному спектрофотометру: солевой фон измеряемого раствора не должен превышать 1%. В качестве экстрагентов использовались соединения, которые разлагаются при нагревании.

В системе последовательных вытяжек по Тессьеру [4] для выделения обменных форм ТМ используются 1 М растворы хлорида магния или кальция, являющиеся

термически устойчивыми солями. Это является причиной засоления горелки в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра, что приводит к существенной ошибке при измерении концентраций ТМ. Вместо обменной фракции на первом этапе нами выделялась водорастворимая фракция, где в качестве экстрагента была использована дистиллированная вода [5].

На втором этапе извлечения ТМ из образцов почвы был использован ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 [6], а не уксусная кислота, как по схеме Тессьера. В случае высокого содержания карбонатов в почве присутствие катиона

аммония необходимо для предотвращения смещения рН в щелочную область.

Чтобы не произошло перераспределение ТМ между различными фазами почв, экстракцию на 1 и 2 этапе проводили при комнатной температуре в течение часа. Согласно схеме Тессьера извлечение элементов на первых двух этапах занимает 4-6 часов.

На четвертом этапе нами были использованы только растворы азотной кислоты и пероксида водорода (без добавления ацетата аммония, в отличие от системы Тессьера) для более полного окисления железа.

Таблица 1. Ступени последовательного фракционирования ТМ по методу Тессьера и модифицированная схема

Этап	Схема Тессьера		Модифицированная схема	
	Реагенты	Формы тяжелых металлов	Реагенты	Формы тяжелых металлов
1	1М MgCl ₂ , рН 7,8	Обменная	H ₂ O	Водорастворимая фракция
2	CH ₃ COOH	Карбонатные, специфически сорбированные	CH ₃ COONH ₄ рН 4.8	Карбонатные, специфически сорбированные
3	0,04 М NH ₂ OH HCl в 25% р-р CH ₃ COOH 96° С, 8 час.	Связанные с оксидами железа и марганца	0,04 М NH ₂ OH HCl в 25% р-р CH ₃ COOH 96° С, 8 час.	Связанные с оксидами железа и марганца
4	30 % H ₂ O ₂ + HNO ₃ + CH ₃ COONH ₄	Связанные с органическим веществом	30 % р-р H ₂ O ₂ + HNO ₃ до рН 2 85°С, 2 час.	Связанные с органическим веществом
5	3 HCl+1 HNO ₃	остаточная	3 HCl+1 HNO ₃	остаточная

После выделения каждой фракции пробы почвы отделяли от реагента фильтрованием через фильтр «синяя лента», осадок промывали несколько раз бидистиллированной водой, сушили до постоянного веса при комнатной температуре и брали точную навеску для экстрагирования следующей вытяжкой. Экстракты II-IV вытяжки выпаривали, прокаливали при 450°С и переводили в 1М солянокислые растворы для количественного определения содержания ТМ. На каждой стадии химической обработки проводили холостой опыт.

Концентрации химических элементов в растворах определяли методами атомно-абсорбционной спектрометрии (спектрофотометр «Hitachi 180-50», iCE-3000 Series,) в пламени ацетилен – воздух в АЦ МГИ ИГиП ДВО РАН.

Результаты исследования

Валовые содержания химических элементов в фоновых почвах (средние значения) приведены в таблице 2. Валовая концентрация Cu варьировала в диапазоне от 3 до 24 мг/кг, Zn от 19 до 95, Ni от 7 до 27, Co от 4 до 11, Pb от 7 до 23. Максимальные валовые содержания были отмечены для Mn, которые варьировали от 200 до 1450 мг/кг. Необходимо отметить, что природными особенностями почв Амурской области является обогащение материнских пород Mn [7]. Превышений ПДК и ОДК для почв [8] на фоновых территориях не выявлено. Валовое накопление ТМ в фоновых почвах можно расположить в следующий убывающий ряд: Mn>Zn>Ni~Pb>Cu>Co.

Ранжирование валового содержания элементов на фоновых участках (по типу почв) соответствует следующему ряду: пе-

регнойные > серогумусовые > буроземы таежные > буроземы лесные (табл. 2).

Соединения ТМ в водной вытяжке отмечены только для Cu и Mn в перегнойных и серогумусовых почвах (табл. 2).

В специфически сорбированную фракцию, выделенную экстрагированием ацетатно-аммонийным буфером (рН 4,8), больше переходит Pb>Co>Ni>Mn в перегнойных и серогумусовых почвах. Водорастворимая и специфически сорбированная фракции представляют собой наиболее подвижные и биологически доступные формы соединений ТМ в почвах. Но в це-

лом, для фоновых почв характерно невысокое содержание ТМ в этих вытяжках.

Значительная доля ТМ, в % от валового содержания, экстрагируется во фракции, связанной с аморфными оксидами и гидроксидами Fe и Mn. Больше всего в эту вытяжку переходит Mn, от 41 до 53 %, во всех типах почв. Доля Co, Ni, Pb и Zn больше в буроземах лесных и таежных, до 38 %. Следовательно, преобладающими элементами в 3 фракции являются Mn>Co>Pb~Ni>Zn, а меньше всего накапливается Cu.

Таблица 2. Формы нахождения ТМ (% от валового содержания) в фоновых почвах

ТМ	Тип почв	Фракции ТМ, % от валового					Валовое содержание, мг/кг
		I	II	III	IV	V	
Cu	Буроземы лесные	<0,01	<0,01	4,63	7,44	87,9	4,83
	Буроземы таежные	<0,01	<0,01	<0,01	7,96	92,0	6,28
	Перегнойные	0,71	2,06	3,68	0,13	93,4	15,5
	Серогумусовые	1,71	2,05	0,92	3,42	91,9	8,74
Zn	Буроземы лесные	<0,01	1,95	9,38	4,86	83,8	31,0
	Буроземы таежные	<0,01	1,64	15,6	13,0	69,8	42,6
	Перегнойные	<0,01	0,93	6,78	19,8	72,5	64,5
	Серогумусовые	<0,01	0,20	3,63	30,0	66,2	61,1
Mn	Буроземы лесные	<0,01	21,1	41,4	1,46	36,0	671
	Буроземы таежные	<0,01	0,36	51,3	2,81	45,5	833
	Перегнойные	0,12	1,88	46,4	0,77	50,8	278
	Серогумусовые	0,28	3,31	42,9	0,73	52,8	565
Ni	Буроземы лесные	<0,01	0,61	12,9	5,04	81,4	8,34
	Буроземы таежные	<0,01	2,00	23,4	10,4	64,2	13,1
	Перегнойные	<0,01	1,94	10,7	8,52	78,8	19,6
	Серогумусовые	<0,01	4,30	16,8	3,81	75,1	13,4
Co	Буроземы лесные	<0,01	1,55	38,9	1,75	57,8	5,73
	Буроземы таежные	<0,01	2,18	17,9	2,72	77,2	6,28
	Перегнойные	<0,01	4,13	15,0	3,47	77,4	8,90
	Серогумусовые	<0,01	3,40	35,5	3,00	58,1	7,68
Pb	Буроземы лесные	<0,01	0,00	12,6	5,60	81,8	8,90
	Буроземы таежные	<0,01	1,88	30,4	<0,01	67,7	9,20
	Перегнойные	<0,01	6,65	2,42	<0,01	90,9	16,1
	Серогумусовые	<0,01	4,30	13,9	3,61	78,2	15,7

Доля ТМ, связанных с органическим веществом почв, составила в буроземах около 8% для Cu, 5-10% – для Ni и Pb. Доля Zn имеет разброс от 5 до 30% во всех типах фоновых почв.

По прочности связи с органическим веществом ТМ в почвах образуют следующий ряд: Zn>Ni>Cu>Pb>Co>Mn.

В остаточной фракции фоновых почв больше удерживается Cu и Pb, до 93 и 91% от валового количества, соответственно. Доля Ni, Co и Zn варьирует от 57 до 83%, в

зависимости от типа почв. Доля Mn в инертной фракции составляет 36-53% от валового количества. ТМ, прочно закрепленные в кристаллических решетках минералов почв, образуют следующий убывающий ряд: Cu>Pb>Ni~Zn>Co>Mn.

Таким образом, оценка распределения ТМ по фракциям показала, что в фоновых почвах элементы закрепляются в следующих фракциях: Cu – во фракции, связанной с органическим веществом, в буроземах. Mn, Ni и Co – связанной с оксидами и

гидроксидами Fe и Mn во всех типах почв. Zn – связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn и органическим веществом во всех типах почв; Pb – связанной с оксидами и гидроксидами Fe и Mn и органическим веществом почв в буроземах и серогумусовых почвах. Анализ фракционного распределения ТМ выявил, что в фоновых почвах все изученные ТМ аккумулируются, в большей степени, в кристаллических решетках минералов почв.

Заключение

Предложена модифицированная схема последовательного выделения форм тяжелых металлов из различных типов фоновых почв Амурской области (буроземы лесные, буроземы таежные, перегнойные, серогумусовые) на основе методики Тессьера.

Проведенные исследования показали, что валовые содержания ТМ в фоновых почвах Амурской области не превышают ПДК.

Установлено, что на изученных фоновых территориях ТМ обладают невысокой подвижностью и биологической доступностью, они находятся, в основном, в прочнофиксированном состоянии. Тип почв оказывает влияние на подвижность соединений ТМ.

Данные, полученные в ходе фракционирования ТМ в фоновых почвах, можно использовать при изучении экологического состояния урбанизированных территорий Амурской области и применении фоновых концентраций в природоохранной практике.

Библиографический список

1. ГОСТ 17.4.4.02-2017. Межгосударственный стандарт. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. – М. Стандартинформ. 2018 – 14 с.
2. Бородина Н.А., Радомская В.И. Влияние антропогенного загрязнения на подвижность тяжелых металлов в почвах малопромышленных городов Амурской области // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2021. – № 4. – С. 77-86.
3. Radomskaaya V.I., Borodina N.A., Pavlova L.M. Complex analysis of heavy metals mobility in the soils of the border town of Blagoveshchensk (Far East, Russia) International Journal of Environment & Pollution. – 2019. – Т. 65. № 4. – С. 350-375.
4. Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals – Analytical Chemistry, Vol. 51, №7, – pp. 844-851.
5. РД 52.18.286-91 Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. – М., 1991. – 37 с.
6. Методические указания по определению ТМ в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М.: ЦИНАО. 1992. – 61 с.
7. Доровских В.А., Заболотских Т.В., Мусина С.А., Радомская В.И., Радомский С.М. Микроэлементы в экосистемах Приамурья. – Благовещенск. АГМА. 2006. – 156 с.
8. СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания". Постановление Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 января 2021 г. – 864 с.

**APPLICATION OF THE MODIFIED TESSIER TECHNIQUE FOR
THE DETERMINATION OF MOBILE FORMS OF HEAVY METALS
IN BACKGROUND SOILS OF THE AMUR REGION**

N.A. Borodina, *Candidate of Biological Sciences, Researcher*
Institute of Geology and Nature Management of Far Eastern Branch of RAS
(Russia, Blagoveshchensk)

***Abstract.** A method for determining the forms of heavy metals based on sequential extraction according to the modified Tessier scheme is proposed. The content of toxic elements with different hazard classes in the soils of natural landscapes was assessed. Background soils are represented by the following types: forest burozems, taiga burozems, gray-humus and humus soils. The fractional composition of copper, zinc, manganese, cobalt, nickel, and lead compounds in the background soils of the Amur region was studied for the first time.*

***Keywords:** mobile forms of heavy metals, background soils, fractional composition.*