

УДК 631.416.9(476)

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ТЕССИЕРА И BCR ДЛЯ ОЦЕНКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ ПО ФОРМАМ НАХОЖДЕНИЯ В ПОЧВЕ

А. Н. НИКИТИН¹⁾, О. А. ШУРАНКОВА¹⁾, И. А. ЧЕШИК¹⁾, С. А. КАЛИНИЧЕНКО²⁾

¹⁾Институт радиобиологии, Национальная академия наук Беларуси,
ул. Федюнинского, 4, 246029, Гомель, Беларусь

²⁾Полесский государственный радиационно-экологический заповедник,
ул. Терешковой, 7, 247618, г. Хойники, Гомельская обл., Беларусь

Исследовались методы последовательной экстракции форм ванадия из почвы для прогноза его биологической доступности и подвижности. Представлены данные о распределении ванадия в дерново-подзолистых почвах по формам с различной подвижностью и биологической доступностью. Сравнение двух схем последовательной экстракции (Тессьера и BCR) в отношении ванадия показывает относительную сопоставимость данных подходов для оценки распределения элемента по формам нахождения в почве. Значительные различия при использовании данных методов отмечены в доле формы ванадия, связанной с оксидами железа и марганца. Доля данной формы при выделении методом BCR более чем в 3 раза выше доли аналогичной формы, выделенной методом Тессьера. По степени биологической доступности, ванадий можно отнести к группе малодоступных тяжелых металлов. Ванадий, как правило, сосредоточен в неэкстрагируемой и фиксированной на почвенных минералах фракциях. Суммарная доля, приходящаяся на растворенную и обменную форму, ниже 2 %.

Ключевые слова: ванадий; формы нахождения; биодоступность; почва; последовательная экстракция.

COMPARATIVE ASSESSMENT OF THE TESSIER AND BCR SEQUENTIAL EXTRACTION METHODS FOR THE EVALUATION OF VANADIUM SPECIATION IN THE SOIL

A. N. NIKITIN^a, O. A. SHURANKOVA^a, I. A. CHESHYK^a, S. A. KALINICHENKO^b

^aInstitute of Radiobiology, National Academy of Sciences of Belarus,
4 Fedjuninskogo Street, Gomel 246007, Belarus

^bPolesye State Radiation-Ecological Reserve,
7 Tereshkovoy Street, Khoyniki 247618, Gomel region, Belarus
Corresponding author: O. A. Shurankova (shurankova@list.ru)

Образец цитирования:

Никитин АН, Шуранкова ОА, Чешик ИА, Калиниченко СА. Сравнительная оценка методов последовательной экстракции Тессьера и BCR для оценки распределения ванадия по формам нахождения в почве. *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. 2023;3:41–49. <https://doi.org/10.46646/2521-683X/2023-3-41-49>

For citation:

Nikitin AN, Shurankova OA, Cheshik IA, Kalinichenko SA. Comparative assessment of the Tessier and BCR sequential extraction methods for the evaluation of vanadium speciation in the soil. *Journal of the Belarusian State University. Ecology*. 2023;3:41–49. Russian. <https://doi.org/10.46646/2521-683X/2023-3-41-49>

Авторы:

Александр Николаевич Никитин – кандидат сельскохозяйственных наук, заместитель директора по научной работе.

Ольга Александровна Шуранкова – заместитель заведующего лабораторией радиоэкологии.

Игорь Анатольевич Чешик – кандидат медицинских наук, директор.

Сергей Александрович Калиниченко – кандидат биологических наук, заведующий лабораторией спектрометрии и радиохимии.

Authors:

Aleksander N. Nikitin, PhD (agriculture); deputy director for research.

nikitinale@gmail.com

Olga A. Shurankova, deputy head of the laboratory of radioecology.

shurankova@list.ru

Ihar A. Cheshyk, PhD (medicine); director.

igor.cheshik@gmail.com

Sergey A. Kalinichenko, PhD (biology); head of the laboratory of spectrometry and radiochemistry.

s-a-k@list.ru

Tessier and BCR methods for fractionated extraction of forms of vanadium from soil were tested. The methods designed to predict pollutants bioavailability and behavior in the soil. Data on the vanadium speciation by forms with different mobility and biological availability in soddy-podzolic soils are presented. Comparison of two sequential extraction schemes regarding vanadium shows the relative comparability of approaches to assessing the distribution of the element according to the forms in the soil. Significant differences in the use of these methods were noted in the percentage of the vanadium associated with iron and manganese oxides. The proportion of this form according the BCR method is more than 3 times higher than the percentage of a similar form according the Tessier method. Vanadium can be attributed to the group of inaccessible heavy metals, it is hardly available to the root uptake of plants. Vanadium, as a rule, is concentrated in fractions that are not extractable and fixed on soil minerals. The total percentage in the water dissolved and ion-exchange forms is below 2 %.

Keywords: vanadium; speciation; bioavailability; soil; sequential extraction.

Введение

Тяжелые металлы в одном образце почвы одновременно находятся в различных физико-химических формах и входят в состав разных соединений. При этом они могут входить в состав ионов и нести положительный, выступая как катионы, либо отрицательный заряд, если являются анионами (хромовой, молибденовой, цинковой и др. кислот). Ионы амфотерных элементов, в зависимости от pH почвы, могут быть заряжены как положительно, так и отрицательно. Имеются в почве и нейтральные формы металлов, входящие в состав нерастворимых соединений или интегрированные в кристаллические решетки почвенных минералов.

Подвижность металлов в почве и биологическая доступность определяются формой их нахождения. Мигрируя в объеме почвы подвижные формы металлов легче поступают в ризосферу, накапливаются в растениях и могут включаться в пищевые цепочки, ведущие к человеку [1]. Наиболее доступны для корневого поглощения металлы, находящиеся в почвенном растворе и в почвенном поглощающем комплексе.

Для получения развернутой картины о формах нахождения металлов в почвах можно использовать последовательное фракционирование, заключающееся в последовательной экстракции металлов из одного образца почвы с использованием подобранных растворов. В зависимости от свойств экстрагирующего раствора в него переходят определенные формы тяжелого металла, например, ионообменная – преимущественно сорбированная в почвенном поглощающем комплексе, или сорбированная на несиликатных соединениях железа. Следует иметь в виду, что практически невозможно извлечь в вытяжку все количество элемента, содержащегося в той или иной форме. При разработке схемы последовательной экстракции приходится искать баланс между полнотой и селективностью извлечения той или иной формы металла.

Большинство методов последовательной экстракции построены на предположении, что в почве металлы находятся в следующих формах, извлекаемых последовательно: водорастворимые соединения, ионообменные катионы, специфически сорбированные на различных компонентах почвы катионы, связанные с органическими соединениями, оксидами и гидроксидами железа и марганца, соединения, интегрированные в кристаллические решетки почвенных минералов. Наиболее подвижными и доступными для корневого поглощения растениями являются водорастворимая и ионообменная формы тяжелых металлов. Специфически сорбированные формы менее подвижны, а формы, связанные с органическим веществом, оксидами и гидроксидами железа и марганца, практически не участвуют в миграции и не переходят в пищевые цепи.

Благодаря своим свойствам почва выступает мощным акцептором в отношении тяжелых металлов [2]. Поглотительная способность почв обусловлена наличием в них мелкодисперсной фракции различных минералов, органического вещества, минеральных и органических кислот, а также свободно живущих, ассоциативных и ризосферных микроорганизмов, эндо-микоризных грибов и т. д. Поглотительная способность в зависимости от того, чем она вызвана, подразделяется на физическую, химическую, биологическую и физико-химическую.

Физическая поглотительная способность почв в какой-то мере связана с величиной частиц минеральной фракции и быстро возрастает с уменьшением их размера, так как при этом увеличивается суммарная поверхность и адсорбирующая способность частиц. Однако характер поверхности имеет решающее значение для проявления поглотительных свойств последних. Глинистые или тяжелосуглинистые почвы, содержащие монтмориллонит, вермикулит и подобные им минералы, обладают большой поглотительной способностью. Почвы, имеющие одинаковый гранулометрический состав, могут существенно различаться емкостью катионного обмена. Так, глинистые почвы, минералогический состав которых представлен преимущественно каолинитом, могут обладать такой же поглотительной способностью, как супесчаные и песчаные почвы [3].

Одним из распространенных тяжелым металлов является ванадий (V). Содержание его в почве обусловлено как естественным, так и антропогенным происхождением. К природному источнику происхождения ванадия относится вулканическая активность и выветривание коренных пород [4]. Кларк ванадия в почвах Земли оценивается в 100 мг/кг [5]. По геологической классификации ванадий относят к сидерофилам [6]. Источниками антропогенного поступления ванадия в почву являются осадки городских сточных вод, а также применение удобрений и ископаемого топлива [7]. При выраженности подзолообразовательных процессов верхние горизонты почвы обедняются ванадием [8].

Высокие концентрации ванадия оказывают токсическое действие на биоту, однако в низких концентрациях в почве он стимулирует потребление калия и азота, а также важен для синтеза хлорофилла у растений [9].

Поведение ванадия в почвах изучено недостаточно. Наиболее распространены пятивалентные и четырехвалентные состояния его в почве [10]. Биодоступность ванадия зависит от степени окисления, наиболее мобильным является пятивалентное состояние V [11]. Данный элемент хорошо ассоциируется с органическим веществом, железосодержащими минералами. Ванадил-катион может образовывать комплексы с гуминовыми кислотами. Анионные формы ванадия наиболее мобильны в почвах и наиболее токсичны для почвенной биоты. Показано наличие прямой связи концентрации ванадия в почве с содержанием калия и марганца [12].

Актуальным является обоснование метода оценки распределения ванадия по формам с различной биологической доступностью и подвижностью в дерново-подзолистых почвах в природно-климатических условиях Республики Беларусь. Цель данной работы – экспериментальное сравнение схем Тессьера и BCR для последовательной экстракции ванадия из дерново-подзолистой почвы с одновременной оценкой распределения этого элемента по формам нахождения.

Материалы и методы исследования

Экспериментальные участки заложены в Гомельском р-не с точной привязкой к географическим координатам. Пробы дерново-подзолистой почвы отбирали на глубине 20 см с помощью бура Малькова, имеющего внутренний диаметр 4 см согласно ГОСТ 17.4.3.01-83¹. Предварительная подготовка проб почвы осуществлялась согласно межгосударственному стандарту ГОСТ ISO 11464-2015².

Участки отбора проб:

1. Бардино – 59° 29' 20,8" с. ш., 30° 57' 47,3" в. д.
2. Урицкое-1 – 52° 28' 07,1" с. ш., 30° 48' 08,9" в. д.
3. Урицкое-2 – 52° 28' 06,3" с. ш., 30° 47' 54,3" в. д.
4. Красное – 52° 27' 51,1" с. ш., 30° 54' 53,1" в. д.
5. Пролетарий – 52° 28' 42,3" с. ш., 30° 56' 33,8" в. д.

Для определения форм нахождения ванадия в почвах была опробована трехстадийная процедура BCR³ последовательной экстракции и метод Тессьера, модифицированный и расширенный до семи стадий [13].

Экстракцию и последующее измерений содержания ванадия в каждой пробе проводилось в пятикратной повторности. Для определения влажности каждой партии образцов почвы высушили отдельно 1 г образца слоем миллиметровой толщины в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 105 ± 2 °С. Отсюда получали поправку на «абсолютно сухую массу», которую в дальнейшем применили ко всем полученным аналитическим значениям.

Метод BCR. Последовательную экстракцию физико-химических форм нахождения ванадия в почве осуществили, опираясь на метод BCR [14] с небольшими дополнениями. Для анализа использовали лабораторную посуду из боросиликатного стекла или полипропилена. Очищали посуду замачиванием в HNO₃ [4 моль/л] и неоднократно промывали дистиллированной водой перед использованием. На всех этапах использовали дистиллированную воду. Использовались следующие растворы.

Раствор А (0,11 моль/л уксусная кислота). Добавляли (в вытяжном шкафу) $25,0 \pm 0,1$ мл ледяной уксусной кислоты к приблизительно 0,5 л дистиллированной воды в литровой градуированной колбе из полипропилена, доводили до объема дистиллированной водой. Отбирали 250 мл этого раствора (уксусная кислота [0,43 моль/л]) и разбавляли до 1 л дистиллированной водой.

¹ГОСТ 17.4.3.01–83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб: введен РБ 17.12.92. Минск: Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации, 1992. 8 с.

²ГОСТ ISO 11464-2015. Качество почвы. Предварительная подготовка проб для физико-химического анализа: введен РФ 01.07.16. Москва: Стандартинформ, 2015. 12 с.

³СТБ ISO 17294-1-2007. Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Ч. 1: введен РБ 23.10.07. Минск: Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации, 2007. 40 с.

Раствор В (0,5 моль/л гидроксиламмония хлорид). Брали 34,75 г гидроксиламмония хлорида и растворяли в 400 мл дистиллированной воды. Переливали раствор в литровую калиброванную колбу и добавили посредством калиброванной пипетки 25 мл HNO_3 [2 моль/л]. Доливали до литра дистиллированной водой. Готовили этот раствор в тот же день, когда проводили анализ.

Раствор С (8,8 моль/л перекись водорода). Использовали перекись водорода, поставляемую изготовителем, то есть стабилизированную кислотой до pH 2–3.

Раствор D (1,0 моль/л уксуснокислый аммоний). Растворяли 77,08 г уксуснокислого аммония в 900 мл дистиллированной воды. Доводили pH до $2,0 \pm 0,1$ концентрированной HNO_3 , и доливали до литра дистиллированной водой.

BCR-1 (шаг 1). Добавляли 40 мл раствора А к 1 г почвы в центрифужную пробирку на 100 мл, закрывали пробирку пробкой и встряхивали на вибросите (30 ± 10 об/мин) в течение 16 ч при 22 ± 5 °С, не допуская задержек между добавлением экстрагента и началом встряхивания. Затем отделяли экстракт от твердого остатка центрифугированием при 3000 g в течение 20 мин и декантировали надосадочную жидкость в пробирку из полиэтилена. Осадок промывали 20 мл дистиллированной воды, встряхивали в течение 15 мин на вибросите и центрифугировали в течение 20 мин при 3000 g. Декантированную надосадочную жидкость аккуратно сливали.

BCR-2 (шаг 2). Добавляли 40 мл свежеприготовленного раствора В к осадку от Шага 1 в центрифужной пробирке. Взбалтывали, а затем закрывали пробирку и встряхивали на вибросите (30 ± 10 об/мин) в течение 16 ч в 22 ± 5 °С. После добавления экстрагента и перед началом встряхивания не допускали задержек. Отделяли экстракт от твердого осадка центрифугированием и декантацией как в Шаге 1. Осадок промывали 20 мл дистиллированной воды с встряхиванием в течение 15 мин на вибросите, центрифугировали в течение 20 мин при 3000 g. Декантировали надосадочную жидкость и аккуратно вылили.

BCR-3 (шаг 3). Аккуратно добавляли 10 мл раствора С к осадку в центрифужной пробирке малыми порциями, чтобы избежать потерь из-за возможной бурной реакции. Свободно накрытую колпачком пробирку выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч, периодически встряхивая. Затем пробирку выдерживали в течение 1 ч на водяной бане при температуре 85 ± 2 °С. После этого колпачок снимали и добивались уменьшения объема до менее чем 3 мл дальнейшим нагреванием. Добавили 10 мл раствора С. Закрытую пробирку выдерживали на водяной бане 1 ч при 85 ± 2 °С. После этого объем жидкости уменьшали выпариванием приблизительно до 1 мл (не допуская полного высыхания). Добавляли 50 мл раствора D к остывшему влажному осадку и встряхивали в течение 16 ч при 22 ± 5 °С. После добавления экстрагента и перед началом встряхивания не допускали задержек. Отделяли экстракт от твердого осадка центрифугированием и декантацией, как в Шаге 1.

До анализа экстракты хранили в закрытых пробирках в холодильнике при температуре около 4 °С.

В качестве внутренней проверки, осадок после отделения *BCR-3* (*BCR-4*) растворяли в царской водке и общее количество извлеченного металла (то есть сумма *BCR-1* + *BCR-2* + *BCR-3* + *BCR-4*) сравнивали с полученным при растворении в царской водке отдельного (1 г) образца первоначального осадка.

Метод Тессьера. Оценка распределения тяжелых металлов по химическим формам, обладающим различной степенью биологической доступности, также осуществлялась методом последовательной экстракции по Тессьеру [16] с дополнениями.

Навеска почвы массой 5 г и помещалась в термостойкий стакан с последующей обработкой экстрагирующими растворами. На всех стадиях конечное соотношение проба : раствор составляло 1:10. Во всех фракциях, кроме финальной, определение ванадия осуществлялось в растворе после отделения осадка фильтрованием. Используются фильтры бумажные «синяя лента». После отделения каждой фракции осадок промывали дистиллированной водой – несколько раз небольшими объемами (3 раза по 20–30 мл).

T-1: обработка дистиллированной водой, pH=5–6, 24 ч при комнатной температуре и периодическом перемешивании (водорастворимая форма нахождения радионуклида);

T-2: обработка 1 моль/л аммонием уксуснокислым (NH_4Ac), pH=7, 2 ч при комнатной температуре (обменная форма нахождения радионуклида);

T-3: обработка 0,04 моль/л гидроксиламином солянокислым в 25 % уксусной кислоте (HAc), в течение 6 ч при 80 °С (форма, связанная с оксидами железа и марганца);

T-4: обработка 0,2 моль/л аммонием щавелевокислым + 0,1 моль/л щавелевой кислоты (раствор Тамма), pH=3–2, 1 ч при комнатной температуре (форма, связанная с полуторными оксидами железа и алюминия);

T-5: 30 % пероксид водорода + азотная кислота (2 капли), pH=2 в течение 6 ч при 80 °С (форма, связанная с органическим веществом почвы);

T-6: обработка 7 моль/л раствором азотной кислоты, в течение 6 ч при 80 °С (форма, прочно фиксированная на минеральных компонентах почвы);

T-7: остаток почвы после всех экстракций (неэкстрагируемая форма).

Измерение содержания V экстрактах. Содержание ванадия в экстрактах определяли с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN DRСe, согласно СТБ ISO 17294-2-2007⁴. Параметры работы масс-спектрометра оптимизировались перед серией измерений по стандартной процедуре. Для количественного определения ванадия в подготовленных растворах не использовалась реакционная ячейка. Ионизация атомов осуществлялась в кварцевой горелке под действием электромагнитного поля мощностью 1100 кВт. Детектор масс-спектрометра функционировал в импульсном режиме с напряжением 1050 В.

Для минимизации матричного эффекта, способного исказить результаты измерений, калибровочные растворы готовились методом стандартных добавок отдельно для каждой формы. Для приготовления калибровочных растворов использовался стандартный раствор *IV-ICPMS-71A* (Inorganic Ventures), содержащий ванадий и ряд других элементов в концентрации 10,0 мкг/л. В качестве холостых проб использовались растворы, полученные в соответствии с процедурами последовательной экстракции без добавления образца почвы на начальном этапе. Разбавления калибровочных растворов, холостой и измеряемых проб осуществлялось в 1 % растворе HNO₃, прошедшей процедуру очистки при субкритической температуре, с использованием деионизированной воды с проводимостью 18 МОм. Разбавления производились с весовым контролем на лабораторных весах с максимальной погрешностью 0,2 мг.

Концентрация ванадия определялась по изотопу с атомной массой 50,94. Для корректировки колебаний эффективности регистрации ионов V⁺ на детекторе масс-спектрометра использовался внутренний контроль по In, внесенному в раствор для разбавления. Возможная интерференция по массе-заряду ионов минимизирована за счет использования холостой пробы и калибровочных растворов с матрицей идентичной растворам с образцами. Регулярные измерения холостой пробы производились не реже одного раза в 30 мин (через каждый пять образцов) для минимизации влияния сдвига фона на результаты измерения.

Предварительный анализ спектров показал хорошую выраженность пиков в измеряемой области атомных масс и отсутствие перекрытия между ними (рис. 1), что делает ненужным введение корректировки на перекрытие спектров.

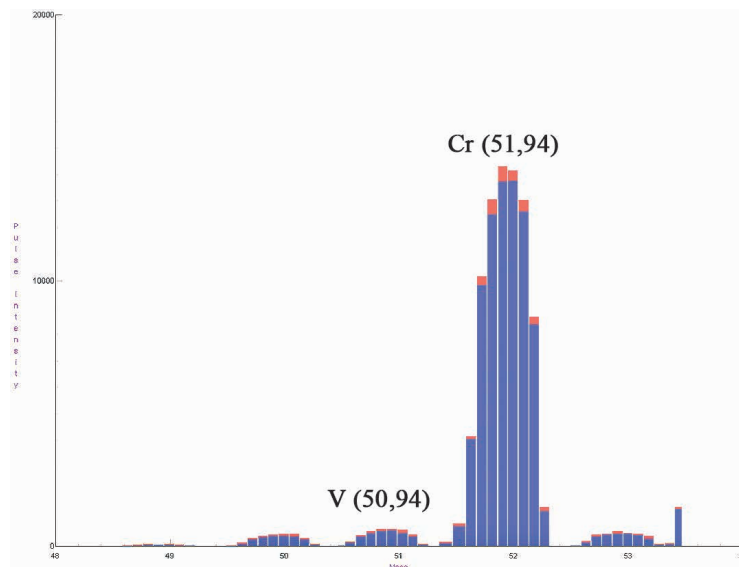


Рис. 1. Характерный спектр в области ионов ⁵¹V⁺, формируемый на детекторе масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Elan DRСe

Fig. 1. Typical spectrum in the area of ⁵¹V⁺ ions on the detector of ICP-MS Elan DRСe

Предел обнаружения ванадия составлял не менее 1 ppt (нг/л).

Полученные данные обрабатывались с использованием общепринятых методов параметрической статистики: определялось среднее арифметическое и стандартное отклонение в выборке.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ форм содержания ванадия в дерново-подзолистой почве с использованием метода последовательной экстракции BCR. Установлено незначительное количество ванадия (от 0,098 до 0,159 мкг/г) в ионообменной и водорастворимой формах, преимущественно связанных с карбонатами (табл. 1).

⁴СТБ ISO 17294-2-2007. Качество воды. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Ч. 2: введен РБ 23.10.07. Минск: Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации, 2007. 21 с.

Содержание в почве ванадия, связанного с органическим веществом, варьировало в пределах от 0,92 до 1,67 мкг/г, а фракция ванадия, связанного с оксидами железа и марганца составила от 0,95 до 1,82 мкг/г. Большая часть ванадия содержалась в остаточной фракции, что характерно для почв, отобранных на всех площадках и варьировала в пределах от 2,33 до 5,33 мкг/г.

Таблица 1

Оценка распределения ванадия по формам нахождения в почве методом BCR, мкг/г

Table 1

Evaluation of the vanadium speciation by forms in soil using the BCR method, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 10^{-6}$

Элемент	BCR-1	BCR-2	BCR-3	BCR-4
Площадка 1	0,098 ± 0,026	0,846 ± 0,126	1,658 ± 0,102	4,291
Площадка 2	0,138 ± 0,017	0,092 ± 0,031	0,950 ± 0,068	2,326
Площадка 3	0,090 ± 0,008	0,796 ± 0,086	1,224 ± 0,058	2,604
Площадка 4	0,138 ± 0,026	1,242 ± 0,055	1,646 ± 0,083	3,239
Площадка 5	0,159 ± 0,037	1,673 ± 0,195	1,822 ± 0,193	5,329

Для поглощения ванадия корневыми системами растений необходимо его присутствие в почвенном растворе. Исходя из полученных данных, только незначительная часть элемента в состоянии динамического равновесия может перейти в почвенный раствор, следовательно, результаты анализа подтверждают низкую доступность ванадия для корневого потребления растениями.

Была проведена внутренняя проверка процедуры путем сравнения суммарного количества ванадия трех шагов и остатка с псевдообщим количеством. Псевдообщую концентрацию ванадия получали путем растворения 1 г сухой почвы в царской водке, разбавлением в 15 раз и последующим измерением на масс-спектрометре. Для ванадия значение восстановления варьировало от 74 до 105 %. Большая часть значений восстановления соответствовала менее 100 %. Данные закономерности соответствуют научным данным [17], где показано, что значение восстановления ванадия изменяется в пределах 80–120 %.

Анализ распределения ванадия по формам нахождения в дерново-подзолистой почве методом Тессьера. Содержание ванадия в водорастворимой форме составило от 0,09 до 0,20 мкг/г (табл. 2). Незначительный переход ванадия в водную вытяжку, возможно, связан с его нахождением в составе таких труднорастворимых соединений, как карбонаты, гидроксиды и т. п., что соответствует произведениям растворимости этих веществ.

Таблица 2

Оценка распределения ванадия по формам нахождения в почве методом Тессьера, мкг/г

Table 2

Evaluation of the vanadium speciation by forms in soil using the Tessier method, $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot 10^{-6}$

	T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7
Площадка 1	0,08	0,02	1,16	2,21	1,94	2,17	12,87
Площадка 2	0,20	0,06	0,66	0,97	1,20	1,04	6,21
Площадка 3	0,17	0,05	0,62	0,90	1,31	0,90	6,65
Площадка 4	0,14	0,05	0,71	1,36	1,68	1,36	7,92
Площадка 5	0,09	0,04	1,12	0,80	3,04	4,08	8,01

Содержание ионообменной формы ванадия составило 0,02 мкг/г – 0,06 мкг/г. Выделение фракции ванадия, связанной с оксидами железа и марганца, соответствовало значениям от 0,062 до 1,16 мкг/г. Показатели фракции ванадия, связанной с полуторными окислами железа и алюминия, составили от 0,80 до 2,21 мкг/г.

Содержание в почве ванадия, связанного с органическим веществом, составило от 1,20 до 3,04 мкг/г. Содержание фракции ванадия прочно фиксированной на минеральных компонентах почвы варьировало в пределах от 0,90 до 4,08 мкг/г. Основная часть ванадия находилась в нерастворимой форме, значения которой варьировали в пределах от 6,21 до 12,87 мкг/г.

Сравнивая оба метода разделения ванадия по физико-химическим формам нахождения в почве, следует отметить, что фракция 1 метода BCR приблизительно соответствует первым двум фракциям метода Тессьера, фракция 2 метода BCR – третьей и четвертой фракции метода Тессьера, фракция 3 метода BCR – пятой метода Тессьера, остаток по методу BCR – шестой и седьмой фракциям метода Тессьера.

Сравнение двух схем выделения физико-химических форм ванадия из почвы показывает относительную сопоставимость результатов двух анализируемых методов в отношении наименее закрепленных на почвенных компонентах форм ванадия (табл. 3). Уксусная кислота в концентрации 0,11 моль/л (BCR-1) несколько полнее извлекает ванадий по сравнению с последовательным использованием дистиллированной воды и ацетата аммония в концентрации 1 моль/л (T1 + T2). Последовательное использование раствора гидроксиламина в концентрации 0,04 моль/л и раствора Тамма (T3 + T4) дает сопоставимые результаты с использованием раствора гидроксиламина в концентрации 0,5 моль/л (BCR-2). Лишь в отношении одного образца почвы метод BCR показал существенно более низкое содержание форм ванадия сорбированных окислами и гидроокислами железа, марганца и алюминия.

Таблица 3

Сравнительный анализ доли ванадия в формах нахождения в почве, определяемых согласно схем экстракции Тессьера и BCR, %

Table 3

Comparative analysis of the vanadium forms percentage, determined according to the Tessier and BCR extraction schemes, %

	T-1 + T-2	T-3 + T-4	T-5	T-6 + T-7
Площадка 1	0,5	16,5	9,5	73,5
Площадка 2	2,5	15,8	11,6	70,1
Площадка 3	2,1	14,3	12,4	71,2
Площадка 4	1,4	15,7	12,7	70,2
Площадка 5	0,8	11,2	17,7	70,4
	BCR-1	BCR-2	BCR-3	BCR-4
Площадка 1	1,4	12,3	24,1	62,3
Площадка 2	3,9	2,6	27,1	66,3
Площадка 3	1,9	16,9	26,0	55,2
Площадка 4	2,2	19,8	26,3	51,7
Площадка 5	1,8	18,6	20,3	59,3

Значительные различия отмечаются в отношении ванадия, связанного с органическим веществом. Метод Тессьера в большинстве случаев показывает относительное содержание данной формы в два раза ниже по сравнению с BCR. Экстракция ванадия, высвободившегося из органических соединений, с использованием ацетата аммония позволяет более полно извлечь данную форму элемента. Это обстоятельство влияет и на более низкое содержание ванадия в остаточной форме при использовании последовательной экстракции BCR.

Хотя метод Тессьера и дает более развернутую картину распределения элемента по соединениям с различной подвижностью и биологической доступностью, однако с более простой процедурой анализа при выполнении оценки биологической доступности ванадия в почве предлагается отдавать предпочтение методу BCR.

Обобщая собранные данные по степени биологической доступности, ванадий можно отнести к группе малодоступных тяжелых металлов. Как правило, он сосредоточен в неэкстрагируемой и прочно фиксированной на почвенных минералах фракциях (рис. 2). Суммарная доля, приходящаяся на растворенную и обменную форму, редко превышает 2 %.

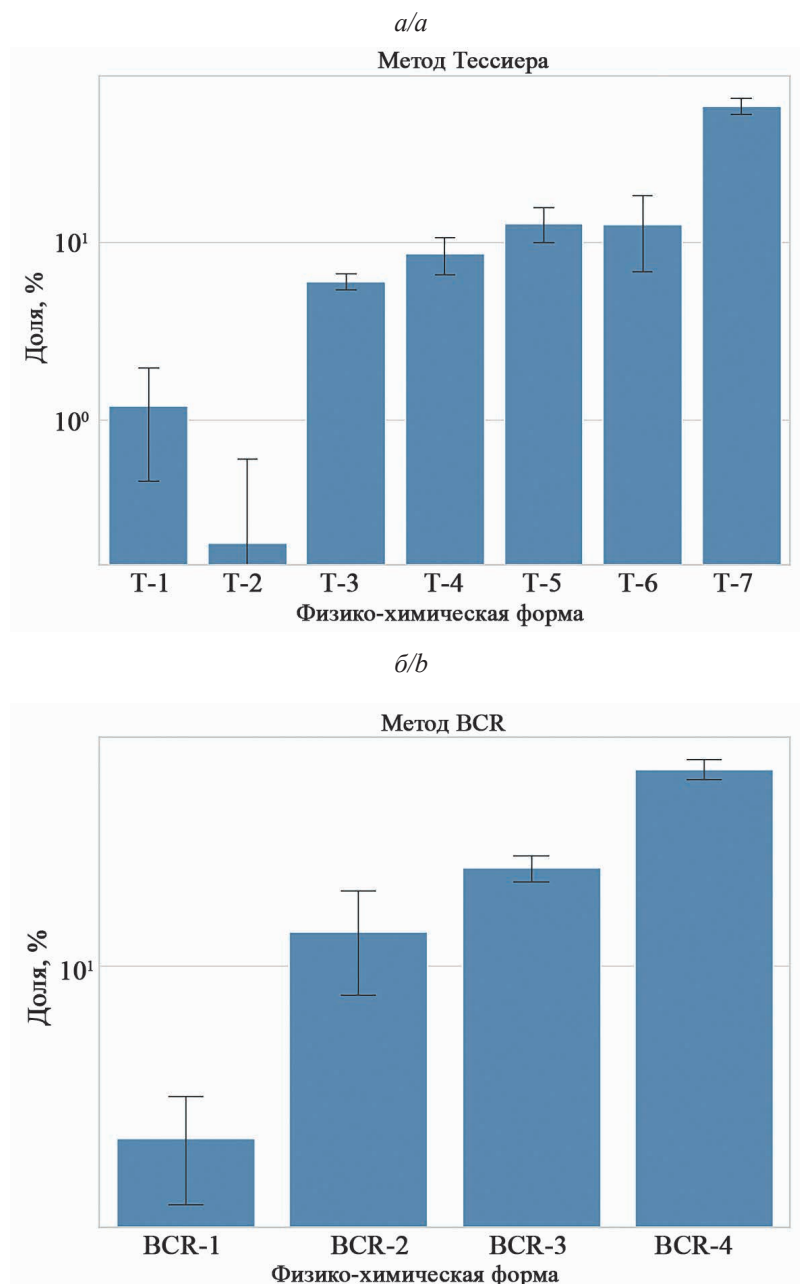


Рис. 2. Распределение ванадия по формам нахождения в почве с различной биологической доступностью (шкала логарифмическая): а – метод Тессьера, б – метод BCR

Fig. 2. Speciation of vanadium by forms with different bioavailability (logarithmic scale): a – Tessier’s method, b – BCR method

Заключение

Проведена адаптации методов BCR и Тессьера для оценки форм ванадия металлов в дерново-подзолистой почве для выполнения измерений на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой. В отношении форм нахождения ванадия в почве, обладающих наибольшей биологической доступностью, данные два метода дают сопоставимые результаты. Показано, что хотя метод Тессьера позволяет получить более развернутую характеристику распределения элемента по формам с различными химическими и физико-химическими свойствами, однако с точки зрения трудоемкости процесса предпочтительнее использование метода BCR, предоставляющего информацию в более сжатом виде, но в объеме достаточном для вывода о степени биологической доступности ванадия в почве и его потенциальной подвижности по вертикальному профилю.

В дерново-подзолистых почвах Гомельского р-на ванадий сосредоточен преимущественно в неэкстрагируемой и прочно фиксированной на почвенных минералах фракциях. Суммарная доля, приходящаяся

на растворенную и обменную форму, редко превышает 2 %, что делает элемент малодоступным для корневого поглощения растениями.

Библиографические ссылки

1. Бычинский ВА, Вашукевич НВ. *Экологическая геохимия: Тяжелые металлы в почвах в зоне влияния промышленного города*. Иркутск: Издательство Иркутского государственного университета; 2008. 189 с.
2. Алексеев ЮВ. *Тяжелые металлы в почвах и растениях*. Ленинград: Агропромиздат; 1987. 142 с.
3. Алексеев ЮВ. *Тяжелые металлы в агроландшафте*. Санкт-Петербург: Издательство ПИЯФ РАН; 2008. 216 с.
4. Yang J, Wang M, Jia Y, Gou M, Zeyer J. Toxicity of vanadium in soil on soybean at different growth stages. *Environmental pollution*. 2017;231(1):48–58.
5. Виноградов АП. *Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах*. Москва: Издательство АН СССР; 1957. 237 с.
6. Ферсман АЕ. *Геохимия*. Москва: Наука; 1955. 486 с.
7. Gan C, Chen T, Yang J. Remediation of vanadium contaminated soil by alfalfa (*Medicago sativa* L.) combined with vanadium-resistant bacterial strain. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;20:101090.
8. Овчаренко ММ. *Тяжелые металлы в системе «почва – растение – удобрение»*. Москва: Пролетарский светоч; 1997. 290 с.
9. Ure AM, Davidson CM. Chemical speciation in the environment. Second edition. Wiley: [publisher unknown]; 2002. 452 p.
10. Mandiwana KL, Panichev N. The leaching of vanadium(V) in soil due to the presence of atmospheric carbon dioxide and ammonia. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;170:1260–1263.
11. Reijonen I, Metzler M, Hartikainen H. Impact of soil pH and organic matter on the chemical bioavailability of vanadium species: the underlying basis for risk assessment. *Environmental pollution*. 2016;210:371–379.
12. Кабата-Пендиас А, Пендиас Х. *Микроэлементы в почвах и растениях*. Москва: Мир; 1989. 439 с.
13. Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*. 1979;51(7):844–851.
14. Davidson ChrM, Duncan AL, Littlejohn D, Ure AM, Garden LM. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta*. 1998;363:45–55.

References

1. Bychinsky VA, Vashukevich NV. *Ekologicheskaya geokhimiya: Tyazhelye metally v pochvakh v zone vliyaniya promyshlennogo goroda* [Ecological geochemistry: Heavy metals in soils in an industrial city]. Irkutsk: Publishing house of the Irkutsk state university; 2008. 189 p. Russian.
2. Alekseev YuV. *Tyazhelye metally v pochvakh i rasteniyakh* [Heavy metals in soils and plants]. Leningrad: Agropromizdat; 1987. 142 p. Russian.
3. Alekseev YuV. *Tyazhelye metally v agrolandshafte* [Heavy metals in the agricultural landscape]. Saint Petersburg: PNPI RAN; 2008. 216 p. Russian.
4. Yang J, Wang M, Jia Y, Gou M, Zeyer J. Toxicity of vanadium in soil on soybean at different growth stages. *Environmental pollution*. 2017;231(1):48–58.
5. Vinogradov AP. *Geokhimiya redkikh i rasseyannykh elementov v pochvakh* [Geochemistry of rare and trace elements in soils]. Moscow: Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR; 1957. 237 p.
6. Fersman AE. *Geokhimiya* [Geochemistry]. Moscow: Nauka; 1955. 486 p.
7. Gan C, Chen T, Yang J. Remediation of vanadium contaminated soil by alfalfa (*Medicago sativa* L.) combined with vanadium-resistant bacterial strain. *Environmental Technology & Innovation*. 2020;20:101090.
8. Ovcharenko MM. *Tyazhelye metally v sisteme pochva–rastenie–udobrenie* [Heavy metals in the soil-plant-fertilizer system]. Moscow: Proletarian Light; 1997. 290 p. Russian.
9. Ure AM, Davidson CM. Chemical speciation in the environment. Second edition. Wiley: [publisher unknown]; 2002. 452 p.
10. Mandiwana KL, Panichev N. The leaching of vanadium(V) in soil due to the presence of atmospheric carbon dioxide and ammonia. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;170:1260–1263.
11. Reijonen I, Metzler M, Hartikainen H. Impact of soil pH and organic matter on the chemical bioavailability of vanadium species: the underlying basis for risk assessment. *Environmental pollution*. 2016;210:371–379.
12. Kabata-Pendias A, Pendias H. *Mikroelementy v pochvakh i rasteniyakh* [Trace elements in soils and plants]. Moscow: Mir; 1989. 439 p. Russian.
13. Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*. 1979;51(7):844–851.
14. Davidson ChrM, Duncan AL, Littlejohn D, Ure AM, Garden LM. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta*. 1998;363:45–55.