

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Известия ТСХА, выпуск 3, 2009 год

УДК 631.417.7:541.183.5

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ^{137}Cs ПО ГРУППАМ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМ ФРАКЦИЯМ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ*

А.И. КАРПУХИН, А. ИЛАХУН**, С.П. ТОРШИН

(Кафедра почвоведения, кафедра радиологии)

В лабораторных исследованиях, проведённых с серо-коричневой почвой Синь Цзанского Уйгурского автономного района (СУАР) КНР, искусственно загрязнённой ^{137}Cs , установлено, что органическая часть почвы связывала около 1/5 внесённого радионуклида, причём большая часть его — 9% была обнаружена в негидролизуемом остатке и приблизительно равные части — 6 и 7% соответственно — в составе гуминовых кислот и фульвокислот. Данные, полученные при помощи гель-фильтрации, позволяют утверждать, что гуминовые кислоты образуют с ^{137}Cs устойчивые соединения комплексной природы. Установлено также, что наибольшей ёмкостью аккумуляции радиоцезия обладает самая высокомолекулярная фракция гуминовых кислот.

Ключевые слова: цезий-137, серо-коричневая почва, загрязнение, гумус, гуминовые кислоты, фульвокислоты, гель-фильтрация, органический углерод.

В современном почвоведении большое внимание уделяется образованию органоминеральных соединений в почве [6, 10]. При этом выделяется большая роль гумусовых веществ в связывании радионуклидов и поведении последних в природных и агроэкосистемах [1–3, 8, 9]. В меньшей степени изучено влияние органических веществ на химическое состояние ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва - растение. В литературе [9] имеются определённые сведения о том, что почвы с высоким содержанием гумуса отличаются повышенным сродством с этими радионуклидами. Проведено сравнительное изучение поступления ^{137}Cs и ^{90}Sr из различных типов почв [8, 9], в результате прослеживается закономерность уменьшения поступления этих радионуклидов с увеличением содержания органического вещества в исследуемых почвах.

Это даёт основание утверждать, что гумус представляет собой мощный биогеохимический барьер сорбционного типа. Изучение природы взаимодействия ^{137}Cs с гумусовыми веществами позволит более полно оценить состав и свойства этих органоминеральных соединений и их влияние на миграцию в почвах и поступление этого радионуклида в растения.

Методика

Исследования проводили на кафедре радиологии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева в течение 2006–2007 гг. Групповой и фракционный состав гумуса определяли методом И.В. Тюрина в модификации В.В. Пономарёвой и Т.А. Плотниковой (1968) [7]. Влияние гуминовых кислот (ГК) на молекулярно-массовое распределение

* Работа выполнена при финансовой поддержке ГФЕН (NSFC) — грант № 40861010 и МНУ КНР (2005-129).

** Синь Цзанский Аграрный университет.

^{137}Cs изучали с помощью гелевой хроматографии [4, 5, 11].

Активность ^{137}Cs определяли на гамма-спектрометре Compugamma-1285 (ЛКВ, Швеция). Результаты экспериментальных исследований обрабатывали статистически с использованием критерия Стьюдента при $P = 0,05$.

Результаты и их обсуждение

Показатели гумусового состояния дают объективную характеристику общего содержания, состава и свойств гумусовых веществ [7] в изучаемых почвах. Основные параметры гумусового состояния серо-коричневых почв южного Силь Цзанского Уйгурского автономного района (СУАР) КНР (табл. 1)

соответствуют средним показателям этого типа почв.

При нахождении содержания углерода групп и фракций с различной растворимостью использовали систему вытяжек (табл. 2).

Анализ состава гумуса по этой принятой методике представляет возможность выделить три фракции гуминовых и четыре фракции фульвокислот. Кроме этого, можно рассчитать величину негидролизованного остатка, которая характеризует содержание наиболее прочнозакрепленных гумусовых веществ минеральной частью почвы (табл. 3).

При изучении распределения ^{137}Cs по группам и фракциям гумусовых веществ ввели в почву этот изотоп с активностью 20 кБк с содержанием но-

Т а б л и ц а 1

Основные показатели гумусового состояния серо-коричневой почвы

Показатель	Пределы значений	Уровень признака
Содержание гумуса, %	$0,68 \pm 0,03$	Очень низкое
Запас гумуса, т/га:		
в горизонте 0–25см	$37,4 \pm 1,5$	Очень низкое
в профиле 0–58см	$80,3 \pm 3,5$	Очень низкое
Степень гумификации органического вещества, $C_{гк}/C_{фк} \times 100\%$	$68,0 \pm 3,0$	Очень низкое
Тип гумуса $C_{гк}/C_{фк}$	$0,68 \pm 0,03$	Гуматно-фульватный
Содержание «свободных» гуминовых кислот, % к ГК	$1,63 \pm 0,07$	Очень низкое
Содержание гуминовых кислот, связанных с Са, % к ГК	$19,6 \pm 0,9$	Очень низкое
Содержание прочносвязных гуминовых кислот, связанных с Са, % к ГК	$1,80 \pm 0,07$	Низкое
Содержание негидролизованного остатка, % к $C_{общ}$	$42,8 \pm 1,9$	Высокое
Оптическая плотность гуминовой кислоты $0.001\% E_{495}$	$0,04 \pm 0,01$	Низкая
Отношение C:N	$8,18 \pm 0,36$	Среднее

Т а б л и ц а 2

Содержание органического углерода в вытяжках

Вариант расчёта	$C_{общ}$ почвы	Вытяжки											
		непосредственная 0,1 н. NaOH			0,1 н. H_2SO_4			0,1 н. NaOH после декальцинирования			0,2 н. NaOH		
		$C_{общ}$	$C_{гк}$	$C_{фк}$	$C_{общ}$	$C_{общ}$	$C_{гк}$	$C_{фк}$	$C_{общ}$	$C_{гк}$	$C_{фк}$		
% к почве	$0,68 \pm 0,01$	0,097	0,01	0,086	0,06	0,26	0,12	0,14	0,02	0,011	0,0091		
% к $C_{общ}$ почвы	100	15,85	1,63	12,65	9,80	42,48	19,61	22,88	3,27	1,80	1,47		

Групповой и фракционный состав гумуса

C _{общ} почвы	% от общего содержания органического углерода почвы											
	фракции ГК				фракции ФК					ГК+ ФК	негидролизуемый остаток	C _{ГК} / C _{ФК}
	1	2	3	сумма	1 ^а	1	2	3	сумма			
0,68±0,03	1,63	19,61	1,80	23,04	9,80	4,91	17,97	1,47	34,15	57,19	42,81	0,68

сителя 0,5 мг хлорида цезия и провели изотопный обмен в течение суток.

В составе гуминовых кислот обнаружено 1100 Бк (5,50%), фульвокислоты связали 1320 Бк (6,60%), в составе негидролизуемого остатка обнаружено 1850 Бк (9,25%) и связано с минеральной частью почвы большее количество активности — 15675 Бк (78,65%).

При исследовании молекулярно-массового распределения ¹³⁷Cs применяли гелевую хроматографию на сефадексе G-10. Для выявления молекулярно-массовых фракций (ММФ), расчёта коэффициентов распределения (K_ф) и молекулярно-массовых (ММ) фракций определяли рабочие параметры колонки согласно общепринятой методике [4].

Рабочие параметры колонки, мл: V* — 25,8; V_г — 6,9; V_i — 13,8; V_o — 5,0; V_{max} — 18,8; V_p — 5-18,8.

При гелевой фильтрации выделено три фракции по оптической плотности и четыре — по содержанию ¹³⁷Cs. В первых трёх фракциях пики по содержанию гуминовых кислот и ¹³⁷Cs совпадают, что позволяет предположить

образование более прочных, чем ионообменные связи гуминовых кислот с ионами цезия (рисунок). Первая фракция выходит с элюционным объёмом (V_e), равным свободному объёму [4, 5], это согласно общей теории гелевой фильтрации позволяет утверждать, что ММ этой фракции больше верхнего предела используемой марки геля, т.е. больше 700. Как видно из таблицы 4, самая высокомолекулярная фракция содержит 2,5 мг С 54,3 и связывает около 70% ¹³⁷Cs (4,3 Бк).

Вторая фракция выходит с элюционным объёмом 11,5 мл, и по соотношению (V_e - V_o) / V_i был рассчитан коэффициент распределения K_d, который составил 0,47.

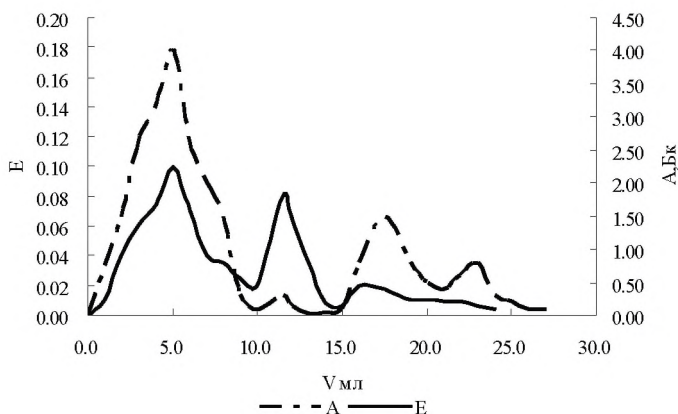
По графикам K_d = lgMM и K_d = lnMM найдены логарифмы ММ и рассчитано среднее значение ММ, которое составило 392 [4]. Эта фракция содержала 1,2 мг углерода (26,1%) и связала только 0,14Бк (2,4%) ¹³⁷Cs. Третья фракция выходит с V_e = 17,5 мл, K_d составляет 0,906, среднее значение ММ = 168. Эта фракция включала 0,9 мг углерода (19,6%) и связала 1,25 Бк

Таблица 4

Молекулярно-массовое распределение ¹³⁷Cs по фракциям гуминовых кислот

Фракция	V _e	K _d	lg/ln	ММ	ММ среднее	Содержание фракции		Активность ¹³⁷ Cs	
						мг С	%	Бк	%
I	5,0	0	н.о.	>700	>700	2,5	54,3	4,30	69,5
II	11,5	0,470	$\frac{1,629}{3,570}$	$\frac{425}{359}$	392	1,2	26,1	0,14	2,4
III	17,5	0,906	$\frac{0,225}{0,519}$	$\frac{169}{167}$	168	0,9	19,6	1,25	20,2
IV	23	1,9	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0,49	7,9

н.о. — не определяли.



Молекулярно-массовое распределение ^{137}Cs в составе гуминовых кислот.
E — оптическая плотность; A — активность ^{137}Cs

^{137}Cs (20,2%). Четвёртая фракция выходит с $V_e = 23$ мл, K_d составляет 1,9. Это показывает, что V_e данной фракции лежит за пределами действия обратного механизма распределения хроматографируемого вещества ($V_{\max} = 18,8$ мл).

Выводы

1. Параметры гумусового состояния серо-коричневых почв соответствуют средним значениям показателей изучаемого типа почв.

2. При имитации загрязнения радионуклидом ^{137}Cs органическая часть почвы аккумулировала 4325 Бк, что составляет 21,6% от внесённого его количества. При этом гуминовые кислоты связали 5,50%, фульвокислоты — 6,60%, в составе не-

гидролизуемого остатка обнаружено 9,25% от внесённого в почву ^{137}Cs .

3. Использование гель-проникающей хроматографии на колонке с гелем сефадекс G-10 позволило установить сложное молекулярно-массовое распределение ^{137}Cs . Выделено 4 фракции органоминеральных соединений гуминовых кислот с ^{137}Cs с ММ >700; 392; 168 и <100.

4. Применение гель-фильтрации показало, что ^{137}Cs выходит вместе с гуминовыми кислотами в первых трёх фракциях. Это позволяет утверждать, что ГК образуют устойчивые соединения с этим радионуклидом, возможно, комплексной природы.

5. Наибольшей ёмкостью аккумуляции ^{137}Cs обладает самая высокомолекулярная фракция ГК, составляет около 7 0% от количества радионуклида, связанного органическими веществами образца.

Библиографический список

1. Гулякин И.В., Юдинцева Е.В. Радиоактивные продукты деления в почве и растениях. М.: Госатомиздат, 1962.
2. Гулякин И.В., Юдинцева Е.В. Сельскохозяйственная радиобиология. М.: Колос, 1973.
3. Илахун А., Карпунин А.И., Торшин С.П. Поступление радионуклидов в растения кукурузы с применением органических лигандов // Плодородие, 2008. № 4. С. 46-47.

4. Карпухин А.И. Применение гелевой хроматографии в почвенных исследованиях. М.: МСХА, 1984.
5. Карпухин А.И. Методические указания для практического применения гелехроматографии в почвенных исследованиях. М.: МСХА, 1984.
6. Карпухин А.И., Сычёв В.Г. Комплексные соединения органических веществ с ионами металлов. М.: ВНИИА, 2005.
7. Орлов Д.С. Химия почв. М.: МГУ, 1985.
8. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадения в почвах. М.: Атомиздат, 1974.
9. Юдинцева Е.В., Гулякин И.В. Агрохимия радиоактивных изотопов стронция и цезия. М., 1968.
10. Mortensen J.L. Complexing of metals by soil organic matter. — Soil Sci. Soc. America Proc., 1963. Vol. 27. No 2.
11. Schitzer M., Skinner S.I.M. Gel filtration of fulvic acid, a soil, humic compound: Isotopes and Radiation. Soil Organic-Matter-Studies. Vienna, 1968.

Рецензент — д. с.-х. н. В.И. Савич

SUMMARY

During laboratory research carried out on brownish-grey soil in Sin Tsan Uigur autonomous region (SUAP), China, contaminated artificially with ^{137}Cs it has been discovered that the organic part of soil binds about one fifth of applied radionuclide, a greater part of which 9% has been found, in inhydrolyzable residue and approximately equal parts — 6% and 7% in composition of both humic and fulvic acids. Data, obtained by means of gel filtration, allow to assert that humic acids and ^{137}Cs generate stable compounds, perhaps, of complex origin. It has also been discovered that the greatest radiocaesium cumulation capacity belongs to the highest molecular fraction of humic acids.

Key words: radiocaesium, brownish-grey soil, contamination, humus, humic acids, fulvic acids, gel filtration, organic carbon