ПАРАМАГНЕТИЗМ МАГНИТОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ЛИСТЬЕВ ДЕРЕВЬЕВ

Н. М. Лапчук, А. Н. Олешкевич, О. Н. Поклонская

Белорусский государственный университет, Lapchuk@bsu.by

ВВЕДЕНИЕ

Считается бесспорным, что уголь образовался из остатков растений, накапливавшихся в торфяных болотах. Химический состав живых организмов, в частности растений, исключительно разнообразен. Хотя свыше 90 % сухой массы растений построено только из атомов углерода, водорода и кислорода, сами их соединения входят в состав трудноразделимых смесей [4]. Интерес к этим соединениям вызван тем, что идентифицируемые продукты их превращений обнаруживаются в ископаемых углях. Они могут служить свидетельством их происхождения и условий превращения в ходе углеобразовательного процесса. Для исследования были выбраны листья деревьев, поскольку содержание целлюлозы в них по массе составляет более 37 % [4].

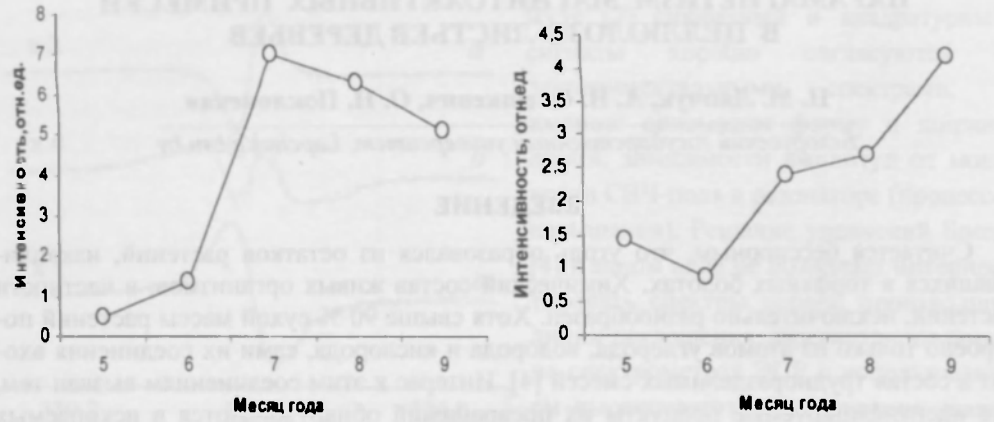
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследована динамика накопления тяжелых металлов листьями деревьев и содержание магнитоактивных примесей в золе листвы. Процесс накопления металлов в различные периоды онтогенеза древесных растений определялся следующим образом. Образцы листвы каштана конского обыкновенного (*Aesculus hippocastanum*) и липы мелколистной (*Tilia cordata Mill*) были отобраны в трех районах г. Минска, с мая по сентябрь (интервал между отбором проб составлял 30 дней). По спектрам ЭПР листьев оценивалось накопление металлов группы железа в сухой фитомассе листвы (рис. 1).

Из рисунка 1, *а* видно, что у каштана конского обыкновенного пик аккумуляции среднестатическим листом тяжелых металлов приходится на середину лета (июль), а наименьшее содержание обнаружено на начальном этапе вегетации, в мае. Минимум тяжелых металлов в начале вегетации может быть обусловлен характерным для этого времени года акропетальным (корневым) типом распределения металлов. В середине и конце онтогенеза преимущественным их связыванием характеризуется надземная фитомасса, что, помимо корневого пути поступления, обусловлено фолиарной составляющей процесса поглощения листьями из воздуха тяжелых металлов [3].

В отличие от каштана максимум содержания тяжелых металлов в листьях липы мелколистной приурочен к концу лета (август), минимум обнаружен в июньских растительных образцах (рис. 1, *б*).

В образцах листьев липы, собранных в мае, металлов группы железа было обнаружено в 1.6 раза больше, чем в июне. Это может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, в начале вегетации большое количество металлов поступает из почвы, которая в отличие от воздушной и водной сред, где протекают процессы самоочищения, обладает этим свойством в незначительной степени [3]. Тяжелые металлы перемешиваются с грунтовыми и дождевыми водами, а также при таянии снега, взаимодействуют с почвенным гумусом, в результате чего идет их интенсивное накопление, особенно в почве придорожной полосы [2]. Во-вторых, снижение содер-



а *б*

Рис. 1. Зависимости интенсивности сигнала ЭПР, обусловленного металлами группы железа, в листве каштана конского (*а*) и липы мелколистной (*б*), от месяца сбора проб. (Усреднение проводилось по семи листам для каждого месяца.)

жания металлов группы железа в июне по сравнению с маем может быть связано с оттоком данных микроэлементов из листьев в другие ткани древесного растения в процессе его интенсивного роста [3].

Результаты анализа листьев методом ЭПР свидетельствуют, что интенсивность накопления металлов группы железа листьями каштана выше, чем у липы. В частности, в июне каштан опережает липу по содержанию металлов в сухой фитомассе в среднем в 1.7 раза. К середине вегетации разница между уровнями накопления металлов в указанных растениях повышается в 3 раза (см. рис. 1).

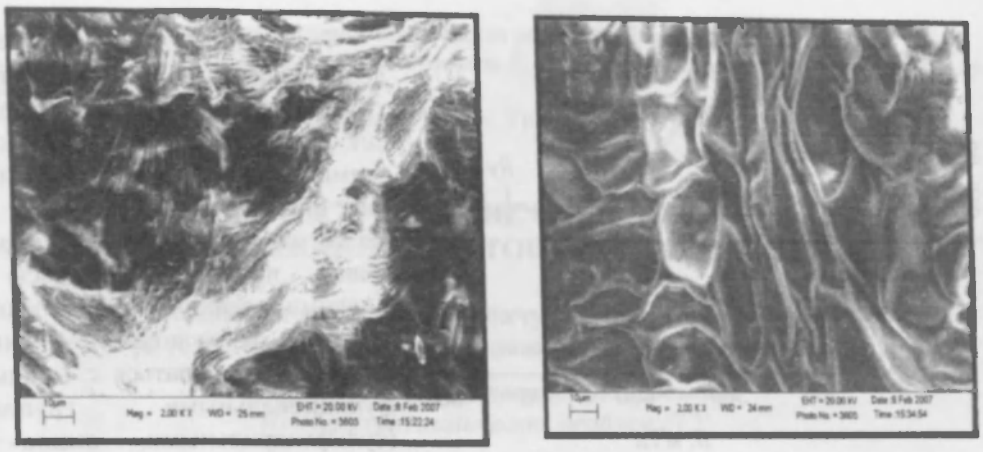
К концу онтогенеза рассчитываемые из ЭПР значения концентрации парамагнитных центров, как правило, уменьшаются. Разница между содержанием металлов в фитомассе каштана и липы в августовских пробах снижается до 2.3, а в сентябрьских – до 1.2 раза.

Структура поверхности листьев липы мелколистной и каштана конского обыкновенного (рис. 2), как видно из микрофотографий, сильно отличается по рельефу, количеству и размерам устьиц.

Это, в свою очередь, влияет на адсорбцию из окружающей среды и удержание на поверхности листа техногенной металлсодержащей пыли. Известно также, что чем больше загрязнен воздух, тем меньше число устьиц на единицу площади поверхности листьев [6]. Например, у листьев, собранных с деревьев, растущих в пригородах, где воздух относительно чистый, на единицу поверхности листа приходится в 10 раз больше устьиц, чем у листьев из Партизанского района г. Минска.

Оценка уровня загрязнения тяжелыми металлами листьев деревьев методом электронного парамагнитного резонанса

Для проведения эксперимента собранные в августе пробы листьев высушивали, измеряли спектры ЭПР сухой фитомассы, а затем эти же образцы сжигали в муфельной печи при температуре 800 °С для получения золы.



а *б*

Рис. 2. Микрофотографии поверхностей листьев с устьицами:
а – липы мелколистной; *б* – каштана конского обыкновенного

Выбор золы листьев для исследования ЭПР обусловлен двумя обстоятельствами:

1. Зола, или остаток, получаемый после удаления органических веществ из фитомассы, содержит целый ряд нелетучих оксидов, так называемых зольных элементов (K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn и др.) [4], в их число входят и тяжелые металлы, которые проявляют парамагнетизм. Спектр ЭПР приписывается неспаренным электронам, локализованным на оборванных свободных связях между атомами углерода и ферромагнитной примеси [1].

2. В золе содержание тяжелых металлов значительно выше, чем в сухой фитомассе. Поэтому важно было показать, насколько существенным является вторичное, еще большее загрязнение верхнего почвенного слоя тяжелыми металлами в результате сжигания лиственного опада.

Содержание зольных элементов в листьях различных деревьев, в первую очередь, определяется внутренними структурными особенностями и внешними характеристиками качества окружающей среды. К факторам внешней среды, определяющим зольный состав растительных тканей, относятся почвенные условия, температура, интенсивность осадков [4]. Таким образом, показатель содержания зольных веществ в листьях и листовом опаде важен как в аспекте химизма самого растения, так и с позиций поступления минеральных веществ из фитомассы в прочие компоненты экосистемы.

В спектрах ЭПР листьев липы и каштана наблюдаются два типа линий: интенсивные широкие с g-фактором, равным 2.17, принадлежащие элементам магнитоактивных примесей, и узкие слабые линии, принадлежащие углеводородным радикалам с $g = 2.0029$ (рис. 3).

Исследование сожженных листьев липы показало, что в спектрах ЭПР золы также присутствуют линии тяжелых металлов с $g = 2.23$ (рис. 4) и усиливается сигнал, принадлежащий углеводородам с $g = 2.0029$.

Следует отметить, что методом ЭПР можно проводить экспресс-анализ листвы деревьев, произрастающих в разных экологических условиях, как на наличие марганца, так и на присутствие магнитоактивных металлов в сухой фитомассе и ее золе.

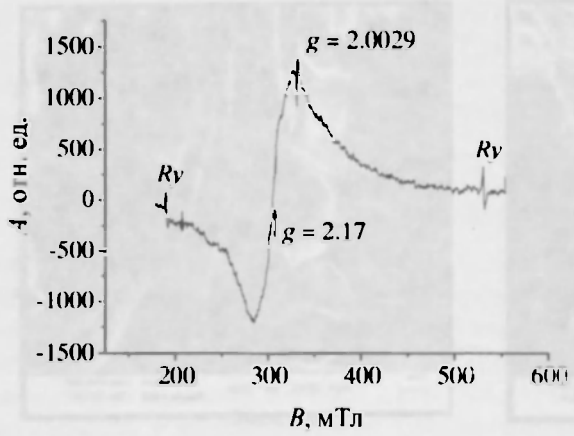


Рис. 3. Спектры ЭПР высушенных листьев липы, собранных в августе:
Ry – сигналы спин-метки (кристалла рубина на стенке H_{102}-резонатора)

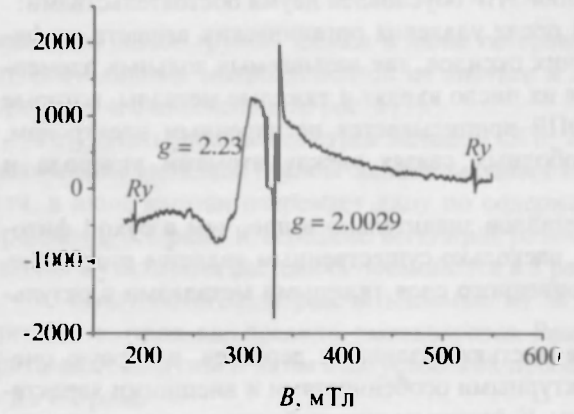


Рис. 4. Спектры ЭПР озоленных листьев липы, собранных в августе:
Ry – сигналы спин-метки (кристалла рубина на стенке H_{102}-резонатора)

Токсичность тяжелых металлов тесно связана с их физико-химическими свойствами и зависит как от электронной оболочки атомов металла, так и от организации биологического объекта. Тяжелые металлы способны образовывать прочные комплексы со многими органическими соединениями, окружающими живую клетку, и связываться с важными функциональными группами (сульфгидрильными, амино- и фосфатными группами). Вследствие этого может наблюдаться ингибирование ферментов. Металлкомплексные соединения обладают разной степенью прочности. Некоторые настолько прочно удерживают металл, что его невозможно обнаружить даже самыми чувствительными методами аналитической химии [5].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования листьев, выполненные при использовании рентгеновского структурного микроанализа и электронного парамагнитного резонанса, позволили выявить:

1) индикаторную функцию исследуемых листьев деревьев, которые реагируют на вредные вещества в воздухе;

2) уровень содержания тяжелых металлов (кобальт, никель, железо, свинец) у всех исследованных листьев повышался с нарастанием загрязнения воздушного бассейна;

3) поскольку в биосфере значительная часть органического вещества находится в виде различного типа комплексных соединений с металлами, поэтому полученные результаты могут представлять существенный интерес и при решении ряда вопросов количественной экологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вертц Дж., Болтон Дж.* Теория и практическое применение метода ЭПР. М.: Мир, 1992. 439 с.

2. *Елпатьевский П. В.* Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах. М.: Наука, 1993. 253 с.

3. *Ильин В. Б.* Тяжелые металлы в системе почва – растение. Новосибирск: Наука, 1991. 184 с.

4. *Ильин В. Б.* Элементарный химический состав растений. Новосибирск: Наука, 1991. 151 с.
5. *Майстренко В. Н., Хамитов Р. З., Будников Г. К.* Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.
6. *Сергейчик С. А.* Растения и экология. Минск: Ураджай, 1997. 224 с.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ SiO_2–γ-Fe_2O_3

А. В. Адакимчик[1], Н. И. Горбачук[1], М. И. Ивановская[2], Д. А. Котиков[2], М. Г. Лукашевич[3], Ю. В. Сидоренко[3]

[1]*Белорусский государственный университет*
[2]*НИИ физико-химических проблем БГУ*

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительно возрос интерес к исследованиям микро- и наноразмерных структур, проявляющих ряд необычных свойств. Примером таких структур могут являться металлоксидные композиционные материалы, которые используются в качестве разнообразных сенсоров, в том числе как влагочувствительные элементы в датчиках влажности. Одним из возможных методов создания подобных объектов является золь-гель технология, которая позволяет стабилизировать ультрадисперсные частицы активной фазы в оксидной рентгеноаморфной матрице. Особый интерес в качестве такой матрицы представляют пористые пленки диоксида кремния, которые характеризуются высокой удельной поверхностью.

В данной работе исследовали влияние влажности на электрические характеристики пленочных нанокомпозитов SiO_2–γ-Fe_2O_3, синтезированных золь-гель методом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки (толщиной ~200 нм) композитов SiO_2–γ-Fe_2O_3 (с массовой долей Fe_2O_3 8 %) наносились из золя смеси гидроксидов кремния и железа методом центрифугирования на поверхность ситалловой подложки (4,2 × 25,4 × 0,8 мм), снабженной Pt-электродами со встречно-штыревой структурой на лицевой стороне и Pt-нагревателем на обратной стороне (рис. 1). Подложки с высушенным слоем золя прокаливали при 300–900 °С на воздухе.

Сопротивление образцов определяли на постоянном токе в режиме стабилизированного напряжения в средах с различной относительной влажностью (~ 40, 60, 75, 90 и 98 %), созданных над водными растворами глицерина в емкостях объемом 1 $дм^3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронной и атомно-силовой микроскопии, полученные пленки SiO_2–γ-Fe_2O_3 представляют собой аморфную матрицу SiO_2 глобулярной структуры с размерами глобул 15–25 нм, в порах которой распределены кластеры γ-Fe_2O_3 с d порядка 2–3 нм (рис. 2).