

УДК 543.062; 543.423.1

Ж.И. БУЛОЙЧИК, А.П. ЗАЖОГИН, М.П. ПАТАПОВИЧ

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДИКОРАСТУЩИХ СЪЕДОБНЫХ РАСТЕНИЙ

To estimate the content of elements in vegetable objects (aegopodium, nettle) by the atomic-emission analysis with the a. c. arc excitation, a special method for sample mineralization has been developed together with standard samples. The content of Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Si and Zn has been determined quantitatively in 8 samples of aegopodium and 5 nettle samples collected in the regions with different ecological conditions (Minsk and suburbs) in different seasons.

Взаимосвязь состояния среды обитания с показателями здоровья и качества жизни человека хорошо известна. Интерес к влиянию неблагоприятных факторов окружающей среды – загрязнению воздуха, воды, почвы и продуктов питания отходами промышленного производства и природнообусловленному дефициту или избытку ряда микроэлементов в биосфере – на здоровье людей проявляют многие правительственные и международные организации, в первую очередь Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) [1].

Одним из ключевых моментов, позволяющих оценить влияние окружающей среды, является качественная характеристика ее загрязнения. Окружающая среда динамична, в ней постоянно происходят разного рода изменения, связанные с понижением или повышением уровней загрязнения, исчезновением его источников или появлением новых факторов. Эти процессы могут проходить достаточно быстро, особенно в промышленных городах, где сосредоточены предприятия различных отраслей промышленности и окружающая среда загрязнена значительным количеством химических веществ [2, 3].

Известно, что растения, произрастающие в зонах техногенного и антропогенного загрязнения (в больших городах, крупных промышленных центрах), подвергаясь воздействию вредных составляющих окружающей среды, являются своего рода индикаторами, способными сигнализировать о степени загрязненности атмосферы в ареале их произрастания.

Химические элементы в растительном организме распределены неравномерно: самые высокие концентрации микроэлементов свойственны листьям и хвое, что связано с основными функциями листа зеленого растения – фотосинтезом, транспирацией и синтезом разнообразных органических соединений. Распределение минеральных элементов в травянистой растительности более или менее равномерно. Повышенное количество марганца, меди, молибдена, бора часто наблюдается в репродуктивных органах и плодах.

В связи с тем, что индикаторные свойства и способность многих видов растений в городских условиях к аккумулярованию металлов малоизучены, целью проводимых исследований была разработка методик измерения содержания ряда тяжелых (Co, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb) и некоторых других металлов (Si, Al, Ca, Mg, Be, Ba) в образцах многолетних дикорастущих съедобных растений, а именно крапивы и сныти, отобранных в центре Минска и в его пригороде. Ставилась задача определить не только видовые особенности поглощения и аккумуляции растениями исследуемых элементов в зонах загрязнения, но также различия в аккумуляции элементов различными частями растений (листьями, стеблем, цветами, семенами).

Одновременное определение нескольких элементов, обычно в микроконцентрациях, может быть выполнено с помощью различных экспрессных инструментальных методов анализа, отличающихся простотой, не требующих большого количества исследуемого материала и обеспечивающих требуемую относительную точность. К таким методам в первую очередь относится эмиссионный спектральный анализ [4], который при современной регистрации спектров (фотодиодные и ПЗС – линейки и матрицы) дает возможность одновременного определения до 35 элементов с достаточной чувствительностью и точностью. Эмиссионная спектроскопия, использующая такие мощные средства воздействия на объект, как электрическая дуга, электрический искровой разряд, лазерная искра, позволяет обнаружить до 70 элементов при кратковременном возбуждении нескольких микрограммов анализируемого образца.

Экспериментальная часть

Минерализация проб растительных образцов проводилась методом мокрого озоления [4, 5]. Для выполнения данной работы в Минске и пригороде были собраны образцы сныти и крапивы, высушенные затем при комнатной температуре. Подготовленные образцы взвешивали на электронных весах в кварцевых чашках по 2 г каждой части растений, добавляли 2 мл раствора концентрированной азотной кислоты и 1 мл 30 % перекиси водорода, нагревали до кипения и проводили минерализацию при температуре кипения смеси, упаривая раствор досуха. При неполном разложении повторно добавляли азотную кислоту и перекись водорода в тех же количествах и повторяли процесс. Содержание зольных веществ в отдельных частях растений крапивы и сныти в среднем составило: для стеблей $\approx 7\div 8\%$, цветков, соцветий $\approx 9\div 10\%$, листьев $\approx 14\div 17\%$.

Для приготовления проб сухой остаток взвешивали, добавляли столько же по массе карбоната лития и в 8 раз больше спектрального угля марки ОСЧ (соотношение 1:1:8) и перетирали в агатовой ступке до гомогенного состояния (35÷40 мин).

Для определения процентного содержания элементов в порошках были приготовлены стандартные образцы, отличающиеся друг от друга процентным содержанием химических элементов. Каждый эталон состоял из основы и микроэлементов. Существует несколько вариантов стандартных (рабочих) эталонных составов, которые используются для анализа растений [5]. При проведении настоящей работы был выбран рабочий эталон, наиболее близкий по химическому составу к исследуемым объектам (табл. 1).

Таблица 1

Состав основы из искусственных смесей для анализа объектов растительного происхождения

Соединения	Навеска соединения на 10 г основы, % мас.
SiO ₂	1,9
CaCO ₃	1,9
MgO	0,4
K ₂ CO ₃	1,4
KH ₂ PO ₄	1,8
K ₂ SO ₄	1,9
Na ₂ CO ₃	0,7

Все компоненты основы взвешивали с точностью $\pm 0,0005$ г, смешивали и растирали в агатовой ступке до достижения полной однородности порошка [5]. Также готовили рабочие стандарты. Серии различных рабочих стандартов с различным содержанием определяемых элементов приведены в табл. 2. Стандартные образцы для спектрального анализа приготавливали смешиванием соответствующего рабочего эталона с карбонатом лития и углем затем их растирали в ступке в течение 40 мин.

Таблица 2

Серия рабочих эталонов с различным содержанием определяемых элементов, %

Элемент	Содержание элемента в эталоне № 1	Содержание элемента в эталоне № 2	Содержание элемента в эталоне № 3	Содержание элемента в эталоне № 4
Li	0,50	0,25	0,17	0,10
B	1,50	0,75	0,50	0,30
Ti	0,20	0,10	0,06	0,04
V	1,50	0,75	0,50	0,30
Cr	1,50	0,75	0,50	0,30
Mn	0,30	0,15	0,10	0,06
Fe	1,50	0,25	0,50	0,30
Co	0,50	0,25	0,17	0,10
Ni	0,50	0,25	0,17	0,10
Cu	0,50	0,25	0,17	0,10
Zn	0,50	0,25	0,17	0,10
Ba	2,50	1,25	0,83	0,50
Pb	0,50	0,25	0,17	0,10
Al	1,00	0,50	0,33	0,20
Be	0,25	0,125	0,08	0,05

В работе были использованы угольные электроды с углублением цилиндрической формы диаметром 1,4 и глубиной 1,5 мм марки ОСЧ 7-3, которые перед проведением экспериментов отжигали примерно 30÷50 с током дуги 6 А.

Стандартные и минерализованные пробы вносили в кратер 3 электродов. Затем исследуемые пробы и стандарты сжигали в дуге переменного тока. Спектры регистрировали многоканальным атомно-эмиссионным спектрометром ЭМАС-200, возбуждали спектр генератором УВІ-1.

При выполнении анализа были выбраны индикаторные спектральные линии элементов, наиболее предпочтительные для каждого элемента по совокупности важнейших характеристик: интенсивность, отсутствие спектральных наложений, отношение сигнал/шум, достигаемый предел обнаружения, эквивалентная концентрация фона [6]. При отладке методики были проведены измерения по 3–5 линиям на элемент, затем из них выбраны лучшие. Примеры выбора оптимальных длин волн и достигаемых пределов обнаружения для указанных элементов приведены в табл. 3.

Длины волн элементов и пределы их обнаружения

Элемент	Длина волны, нм	Пределы обнаружения, мкг/г	Элемент	Длина волны, нм	Пределы обнаружения, мкг/г
Si	298,765	10	Zn	213,856	5
Fe	302,064	5	Pb	216,999	10
Al	309,271	5	Ba	233,527	10
Mg	309,690	5	Ni	225,386	10
Be	313,042	0,1	Co	399,531	10
Ca	315,887	1	Mn	403,307	7
Cu	324,754	1	Cr	425,432	5

Экспериментальные результаты по определению концентрации химических элементов в различных частях растений сныти и крапивы представлены в табл. 4. Содержание элементов установлено с погрешностью, не превышающей по абсолютной величине (для доверительной вероятности 0,95) $\pm 10\%$ от веса золы.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты позволяют вывести некоторые закономерности. Так, для образцов крапивы наблюдается взаимосвязь между повышенным содержанием цинка в образце 4 (см. табл. 4) и уменьшением концентрации хрома, марганца, бария и железа в нем по отношению к другим образцам этого растения. Можно также отметить обратную связь: если в образцах 1 и 2 содержания цинка существенно ниже, чем в других образцах, то в них, наоборот, существенно выше содержание марганца, железа и особенно хрома.

Таблица 4

Минеральный состав отдельных частей сныти и крапивы, % к золе

Образцы	Si	Fe	Al 10 ³	Mg	Be 10 ³	Ca	Cu 10 ³	Zn	Ba 10 ³	Pb 10 ³	Co 10 ³	Mn 10 ³	Cr 10 ³
Сныть													
1 – листья, город, июль	6,30	2,02	2	1,91	0,2	6,14	67	0,518	0,6	60	10	16	576
2 – листья, город, сентябрь	6,13	1,77	2	1,98	0,2	6,66	7	0,069	25	60	49	30	706
3 – стебли, город, июль	7,03	1,74	0,3	1,92	0,2	6,17	2	0,089	1	66	0,4	6	2930
4 – цветы, пригород, июль	7,16	2,05	0,8	1,90	1	6,13	6	0,082	0,4	124	23	12	1830
5 – стебли, пригород, июль	5,71	0,217	0,9	1,83	0,2	6,45	1	0,239	3	48	33	15	68
6 – листья, пригород, июль	6,74	3,24	8	1,90	0,09	6,41	3	0,218	0,4	88	13	8	953
7 – соцветия, пригород, август	7,76	0,403	197	2,30	11	7,21	56	0,017	30	106	251	48	154
8 – семена, пригород, август	7,61	0,119	90	2,33	10	7,19	44	0,028	173	95	113	49	76
Крапива													
1 – листья, пригород № 1, июнь	7,16	1,83	10	2,15	37	7,34	31	0,098	36	176	63	124	1770
2 – стебли, пригород № 1, июнь	5,78	1,68	0,7	1,91	7	6,71	16	0,023	12	211	72	83	1760
3 – листья, пригород № 2, июнь	7,61	1,49	1	1,99	2	7,58	5	0,177	32	339	161	63	1180
4 – стебли, пригород № 2, июнь	6,43	1,19	4	1,90	0,8	6,91	8	1,54	3	103	109	17	656
5 – листья, пригород № 2, июль	6,61	1,40	2	1,95	0,7	7,24	8	0,228	7	117	16	42	1170

Для сныти таких явных корреляций не наблюдается, хотя можно выделить своеобразное распределение микроэлементов в образце 1. Если считать, что изменения концентрации цинка аналогичны выявленным в крапиве, то следовало бы ожидать, что концентрация железа должна уменьшиться, тогда как она осталась практически равной для всех образцов. В этом образце установлено значительное содержание меди. Медь – незаменимый микроэлемент абсолютно для всех растений. Она входит

в состав многих растительных ферментов (полифенолоксидазы, лакказы, аскорбиноксидазы, галактооксидазы, др.), участвуя в окислительных процессах, способствуя синтезу белков, накоплению их в пластидах и связыванию с ними хлорофилла, что предохраняет его от разрушения [7]. Железо же участвует в образовании хлорофилла и белков.

Отдельно следует остановиться на особенностях макро- и микроэлементного состава цветов, соцветий и семян. Нами было установлено, что концентрация большинства исследованных макро- и микроэлементов (Si, Al, Mg, Be, Ca, Cu, Ba, Pb, Co, Mn) в соцветиях и семенах значительно выше, чем в остальных частях растения, и только для Fe, Zn и Cr наблюдается явное уменьшение концентрации.

Из полученных нами данных видно: концентрация свинца в надземной части крапивы существенно выше, чем для сныти, что связано с развитостью ее листовой поверхности, которая способна удерживать сорбированный свинец длительное время. Что касается механизма поступления свинца и ряда других тяжелых элементов в растения, то свинец сорбируется листовой пластиной в основном из атмосферных выпадений и затем частично перераспределяется в остальные части крапивы и сныти. Большинство же других элементов, являясь намного более сильными мигрантами в окружающей среде [7], могут поступать в растение как через листья, так и через корни, т. е. аккумулироваться как из атмосферных выпадений, так и из почвы.

Следует отметить, что результаты наших исследований по минеральному составу крапивы довольно хорошо коррелируют с данными работы [8], полученными при изучении влияния условий произрастания крапивы двудомной в Красноярском крае на ее химический состав.

Для оценки возможностей и разработки перспективных методов экспресс-анализа растений проведены предварительные экспериментальные исследования спектров свежих растительных образцов крапивы и сныти с помощью двухимпульсного неодимового лазера с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM, производство СП «ЛЮТИС ТИИ», Беларусь, г. Минск). Достоинством такого метода возбуждения спектров свежих растений является то, что первый импульс производит локальный нагрев поверхности до температуры деструкции (испарения воды и частичного разрушения органической основы), а второй импульс, приходящий с задержкой, проводит полную деструкцию образца и возбуждение газообразных продуктов. Наиболее сильными в спектрах являются ионные линии: Mg II 279,553 нм и 280,270 нм, Ca II 393,367 нм и Ca II 396,847 нм.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что разработанные методики позволяют быстро и достоверно определить наличие и концентрацию ряда элементов в растительных образцах. Используя растения в качестве индикатора качества среды, необходимо учитывать, что оценку свинцового загрязнения целесообразнее производить по листовым частям крапивы. Новая аппаратура позволит более быстро и качественно проводить анализ растительных объектов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (грант № Ф07-206).

1. Влияние окружающей среды на здоровье человека. Женева, 1974.
2. Алексеенко В.А. Основные факторы накопления химических элементов организмами. М., 2000.
3. Трахтенберг И.М., Колесников В.С., Луковенко В.П. Тяжелые металлы во внешней среде. Мн., 1994.
4. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М., 1979.
5. Зырин Н.Г., Обухов А.И. Спектральный анализ почв, растений и других биологических объектов. М., 1977.
6. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. М., 1962.
7. Протасова Н.А., Беляев А.Б. Химические элементы в жизни растений. М., 2001.
8. Ушанова В.М., Лебедева О.И., Репях С.М. // Химия растительного сырья. 2001. № 3. С. 97.

Поступила в редакцию 10.01.08.

Жанна Игнатъевна Булойчик – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической оптики.

Анатолий Павлович Зажогин – доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.

Мария Петровна Патанович – преподаватель кафедры математики и физики ВГКС.