

УДК 546.56+546.74+546.73+546.81:631.41

Применение вольтамперометрии в изучении процессов перехода ионов меди, никеля и цинка в системе почва-растения

А. В. Хаданович, В. Г. Свириденко, Ю. А. Пролесковский

Введение

Мониторинг техногенного загрязнения почв и выращиваемой на них растительной продукции особенно важен для производства лекарственного сырья в культуре. Распределение ионов металлов при полиэлементном загрязнении почв представляет собой сложный процесс, характеризующийся особенностями поглощения. Поэтому для количественного определения следовых концентраций ионов металлов в почвах и растениях требуется усовершенствование и оптимизация различных физико-химических методов, позволяющих получать достоверную информацию путем проведения экспериментальных исследований [1].

В связи с ростом числа примеров взаимодействий между элементами в почвенных системах становятся важными аналитические методы, позволяющие одновременно определять большое число элементов в одном образце [2].

Соединения ионов металлов длительное время сохраняют высокую подвижность и токсические свойства, поэтому важным является изучение уровней загрязнения почвенного покрова элементами, динамики этого процесса, факторов и источников, способствующих увеличению их накопления, а также приемов, снижающих поступление токсичных ионов в растения.

Дисбаланс элементов в окружающей среде прямо влияет на здоровье человека, что обуславливает необходимость разработки надежных экспресс-методов контроля и регулирования качества пищи, воды и воздуха.

Целью работы является оптимизация методических решений вольтамперометрического количественного определения ионов меди, цинка, никеля при совместном присутствии их в растворах и применение метода для установления закономерностей распределения ионов металлов в системе твердая фаза – почвенный раствор, позволяющих перейти к рассмотрению процессов накопления ионов металлов в системе почва – растения и получению информации о коэффициентах накопления ионов тяжелых металлов в лекарственных растениях.

Материалы и методы исследования

Стационарные микрополевые опыты по изучению взаимовлияния меди, никеля и цинка в системе почва-растение проводили на приусадебном участке Гомельского района. В полевых условиях способность металлов-загрязнителей к миграции оценивали по содержанию подвижных форм металлов в пахотном слое (0-20 см) почвы. Опыты были заложены в сосудах без дна размером 36 x 36 x 30 см. Сосуды заполняли почвой из пахотного горизонта, предварительно смешанной с сухими солями (нитратами), вносимых компонентов. Почвенные и растительные образцы отбирали в трехкратной повторности.

Вегетационный опыт по изучению распределения ионов металлов в системе почва – корень. Дозы изучаемых компонентов при моноэлементном внесении в почву составляли:

Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
1. 12,5 мг/кг	12,5 мг/кг	50 мг/кг
2. 55 мг/кг	55 мг/кг	200 мг/кг

Контроль – почва без внесения исследуемых компонентов.

Содержание подвижных форм металлов в почве определяли усовершенствованным вольтамперометрическим методом. Тестируемые культуры: календула лекарственная *Calen-*

dula officinalis L.; череда трехраздельная *Bidens tripartita* L.; ромашка аптечная *Matrikaria recutita* L.; пастушья сумка *Capsella bursa pastoris* L.

Результаты и их обсуждение

Исследования по усовершенствованию методики группового количественного определения ионов меди, цинка и никеля без их предварительного разделения [3] в почвенных вытяжках и растительных образцах проводили на полярографе ПУ – 1 с применением ртутного капельного электрода (в трапециидальном режиме развертки), период капания ртути 3,2 с, скорость развертки 4 мВ/с, амплитуда 8 мВ. Потенциалы на полярограммах отнесены к потенциалу донной ртути, полярографирование проводили в интервале потенциалов от 0 до -1,3В. В качестве индифферентного электролита использовали раствор 0,1 М хлороводородной кислоты с добавлением водного раствора аммиака при различных значениях рН. Экспериментальные исследования показали, что чувствительность определения ионов зависит от рН раствора (рисунок 1).

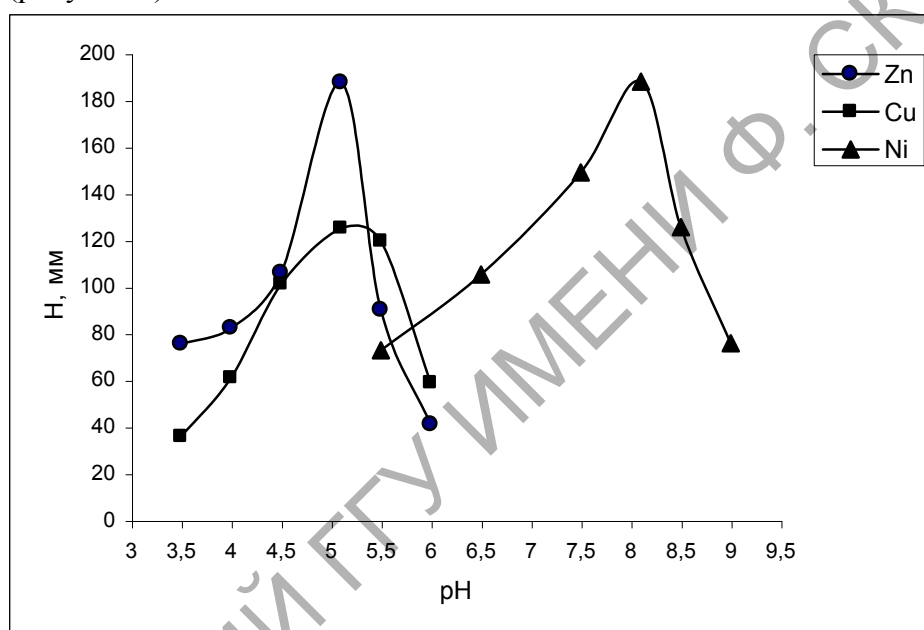


Рисунок 1 – Зависимость высоты усредненных пиков восстановления ионов цинка, меди и никеля на хлоридно-аммиачном фоне от рН растворов (концентрации ионов цинка – $4 \cdot 10^{-6}$; меди – $1 \cdot 10^{-5}$; никеля – $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л)

Регистрировались четкие полярографические пики ионов меди, цинка при рН 5,1; ионы никеля восстанавливались в пределах рН 8,1 – 8,5, максимальная высота полярографического пика отмечалась при рН 8,1. Из рисунка видно, что хлоридно-аммиачный фон при различных рН растворов обеспечивает определение ионов меди, цинка, никеля, при одновременном присутствии их в растворе.

Использование хлоридно-аммиачного фона при указанном значении рН позволяет фиксировать четкие полярографические пики восстановления ионов со следующими значениями потенциалов: для меди – -0,35В; для никеля – -1,08В; для цинка – -1,2В (относительно донной ртути). Минимально определяемые концентрации составили для меди $2 \cdot 10^{-6}$; цинка – $4 \cdot 10^{-7}$; никеля – $7 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Для определения основных погрешностей методики совместного вольтамперометрического определения микроколичеств исследуемых катионов при различных значениях рН фонового электролита провели анализ четырех параллельных модельных растворов, каждый из которых содержал 0,417 мкг/л ионов меди и цинка, 0,364 мкг/л ионов никеля. Расчет дисперсии, стандартного отклонения и доверительного интервала при вероятности $P=0,95$ про-

водили по ГОСТ 8.207 [4]. Результаты расчетов свидетельствуют о достаточно высокой точности и воспроизводимости количественного определения ионов меди, цинка и никеля при этом доверительный интервал составил $\pm 0,011$ мкг/л; $\pm 0,012$ мкг/л при содержании меди и цинка 0,417 мкг/л; $\pm 0,028$ мкг/л при содержании никеля 0,364 мкг/л.

Учитывая, что в почвах и растительных объектах определению ионов меди, никеля и цинка мешают ионы железа, так как определяемые элементы соосаждаются выпадающим гидроксидом железа, нами найдены условия определения элементов с использованием в качестве маскирующего реагента для ионов железа 0,1 М раствора аскорбиновой кислоты. Использование данного реагента практически не влияло на чувствительность определения элементов, но исключало возможность их соосаждения до pH 5,1. Исследуемые элементы определяли без предварительного концентрирования на 0,1 М хлоридно-аммиачном фоне в интервале pH 3 – 9. В присутствии аскорбиновой кислоты потенциалы восстановления ионов меди, никеля и цинка сдвигались в более положительную область, что указывало на эффект ускорения электродного процесса восстановления комплексов ионов металлов с аскорбиновой кислотой. Потенциал полуволны для меди – -0,25В; для никеля – -1,05В; для цинка – -1,18В (относительно донной ртути). Расчет дисперсии, стандартного отклонения и доверительного интервала, проведенный при вероятности $P = 0,95$ и $n = 4$, свидетельствовал о достаточной точности и воспроизводимости результатов анализа на стадии маскировки железа аскорбиновой кислотой. Относительная погрешность при введении 1 мл 0,1 М аскорбиновой кислоты не превышала 6,0 %, стандартное отклонение составило в среднем $\pm 0,035$ мкг/л. Таким образом, оптимальным фоном для их определения являлся хлоридно-аммиачный раствор с добавлением $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л аскорбиновой кислоты при pH 5,1- 8,1 (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнительное определение ионов меди, кадмия, никеля и цинка на хлоридно-аммиачном фоне вольтамперометрическим методом в модельных растворах (pH 4,2-5,1; n=5; P= 0,95)

Элемент·10 ⁴	Введено, моль/л	Найдено, моль/л	
		Вольтамперометрический метод	Атомно-абсорбционный метод
медь	1,33	1,32 ± 0,12	1,34
	2,67	2,64 ± 0,14	2,60
цинк	2,40	2,39 ± 0,11	2,42
	4,20	4,02 ± 0,32	4,03
	5,90	5,72 ± 0,44	5,75
никель	1,10	1,03 ± 0,12	1,06
	2,60	2,41 ± 0,24	2,43
	6,20	6,07 ± 0,52	6,10

Полученные результаты вольтамперометрического определения ионов меди, свинца, цинка, кадмия и никеля при совместном присутствии были подтверждены их количественным определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

На основании полученных данных был разработан проект методики вольтамперометрического определения исследуемых элементов. Методика была апробирована для определения содержания тяжелых металлов в почвах и растительных образцах.

Проведено количественное определение меди, цинка и никеля в плодах лекарственных растений (таблица 2).

Таблица 2 – Совместное определение меди, никеля и цинка в плодах лекарственных растений (n= 4; P= 0,95)

Растение	Содержание элементов, мг/кг		
	медь	никель	цинк
Черника	$2,7 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,8$
	2,7	2,5	9,5
Малина	$7,6 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,4$
	7,5	3,5	7,2
Крушина	$11,7 \pm 0,8$	$1,5 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,3$
	11,0	1,6	7,0
Земляника	$10,3 \pm 0,8$	$2,1 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,4$
	10,3	2,0	7,0
Калина	$3,9 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,8$
	4,0	3,5	10,5
Рябина	$8,78 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,2$	$17,5 \pm 0,8$
	8,2	2,5	17,2

Примечание: числитель – методика вольтамперометрического определения; знаменатель – атомно-абсорбционный метод.

Относительная ошибка вольтамперометрического определения в растительных образцах по меди составила 6,4%; по цинку – 5,7%; по никелю – 6%.

Возможности вольтамперометрического метода не ограничиваются областью чисто количественных определений изучаемых элементов, он позволяет проводить экспериментальные работы по изучению состояния почвенных систем, исследованию их изменения в почвенных растворах, не производя с ними никаких химических операций. Таким образом, вольтамперометрия может служить для изучения ионо-обменных процессов в почвенном поглощающем комплексе.

Результаты экспериментов по изучению поглощения элементов растениями при совместном внесении, позволяют выделить два различных явления, изменяющих транслокацию ионов металлов при переходе от моно- к полиэлементному загрязнению. Первым регулятором является почвенный антагонизм, обусловленный обоими компонентами системы почва – растения, изменяющий подвижность элементов-загрязнителей.

При внесении в почву солей меди в дозах 12,5 мг/кг и 55 мг/кг содержание подвижных катионов меди в почве увеличилось в 1,7 и 3,8 раза по сравнению с контролем (почва без внесения солей меди). Внесение солей цинка в дозах 50 и 200 мг/кг незначительно изменяло распределение ионов меди при полиэлементном загрязнении почвы по сравнению с моноэлементным (увеличивалось на 13,6 и 4,9 %).

При моноэлементном внесении солей цинка в почву в дозах 50 и 200 мг/кг содержание ионов цинка в вытяжке увеличивалось в 9,4 и 13,9 раза по сравнению с контролем. Совместное присутствие ионов меди и цинка в почве приводило к некоторому снижению сорбции ионов цинка почвенным поглощающим комплексом. Содержание ионов цинка в ацетат-аммонийной вытяжке при полиэлементном внесении компонентов в почву в дозах 12,5 мг/кг ионов меди и 50 мг/кг ионов цинка; 55 мг/кг ионов меди и 200 мг/кг ионов цинка снижалось в 1,1 раза по сравнению с данным показателем в случае моноэлементного внесения при тех же концентрациях вносимого компонента.

Моноэлементное внесение в почву ионов никеля в дозах 12,5 и 55 мг/кг увеличивало содержание исследуемого катиона в почвенной вытяжке в 7,5 и 16,5 раза по сравнению с контрольным вариантом. При совместном внесении ионов никеля и цинка (в дозах 12,5 мг/кг ионов никеля, 50 мг/кг ионов цинка и 55 мг/кг ионов никеля, 200 мг/кг ионов цинка) содержание подвижных форм никеля увеличивалось в 12,1 и 18,8 % по сравнению с таковыми при моноэлементном внесении катиона в почву.

Сорбция ионов цинка почвенным поглощающим комплексом в случае совместного присутствия ионов никеля в дозах 12,5 мг/кг ионов никеля и 50 мг/кг ионов цинка; 55 мг/кг ионов никеля и 200 мг/кг ионов цинка; 55 мг/кг ионов никеля и 200 мг/кг уменьшалась, как и при совместном внесении ионов цинка с ионами меди в почву. Процент поглощения ионов цинка почвой снизился на 6,8 и 11,8 % по сравнению с почвой при моноэлементном загрязнении ионами цинка.

При внесении трех компонентов в почву в дозах (медь, никель – 55 мг/кг; цинк – 200 мг/кг) сорбция ионов меди и никеля практически не изменялась по сравнению с опытами по изучению поглощения данных ионов при моноэлементном внесении, а на поглощение ионов цинка совместное присутствие ионов меди и никеля оказывало ингибирующее действие, процент поглощения ионов цинка снизился на 2,2 единицы (рисунок 2).

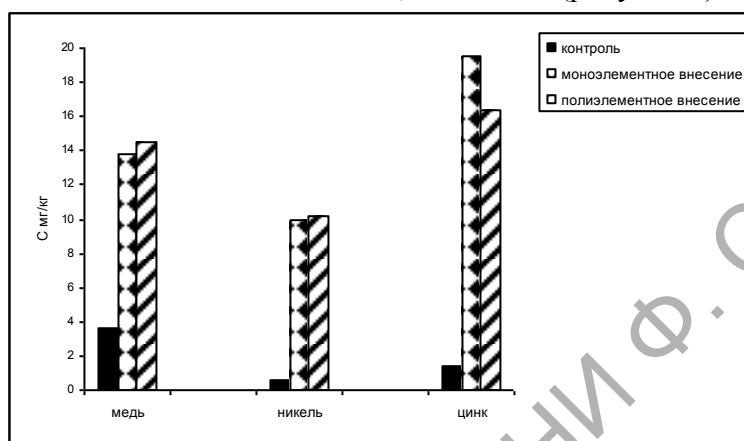


Рисунок 2 – Содержание ионов меди, цинка и никеля в почвенной вытяжке при полиэлементном внесении токсикантов в дозах (медь, никель 55 мг/кг; цинк 200 мг/кг), контроль – содержание ионов в почве без внесения солей

Для более адекватного отражения поля экспериментальных данных были выведены уравнения регрессии между поступлением элементов в растения и привнесением в почву других металлов-загрязнителей ($Cu_{\text{внес.}}$, $Zn_{\text{внес.}}$, $Ni_{\text{внес.}}$). Регрессионные зависимости строились в виде линейных функций для $n=70$; $R=0,95$; теоретический коэффициент корреляции $R=0,24$.

Уравнения множественной регрессии имели вид:

$$Cu = 4,26 + 1,26 Cu_{\text{внес.}} - 0,69 Zn_{\text{внес.}} \quad R = 0,37$$

$$Zn = 26,75 - 0,60 Cu_{\text{внес.}} - 0,045 Zn_{\text{внес.}} \quad R = 0,67$$

$$Cu = 4,26 + 0,38 Ni_{\text{внес.}} - 0,22 Zn_{\text{внес.}} \quad R = 0,35$$

$$Zn = 26,98 - 0,27 Ni_{\text{внес.}} + 0,43 Zn_{\text{внес.}} \quad R = 0,62.$$

Для ионов никеля $R < R_{\text{табличного}}$. Между исследуемыми характеристиками не выявлено зависимости.

В качестве второго фактора, регулирующего распределение ионов металлов, выступает антагонизм и синергизм при поглощении корнями. Отбор растительных проб проведен по зафиксированным точкам отбора почвенных образцов. Для изученных растений были определены содержания ионов меди, никеля и цинка в корнях и рассчитаны коэффициенты накопления (к.н.) (таблица 3).

Таблица 3 – Содержания ионов меди, никеля, цинка (мг/кг) в корнях и значения коэффициентов накопления

Растения	медь		никель		цинк	
	корень	к.н.	корень	к.н.	корень	к.н.
Календула обыкновенная	38,5	2,8	39,6	4,0	86,0	4,3
	34,8	2,4	24,5	2,4	91,4	5,6
Черда трехраздельная	44,0	3,2	43,6	4,4	76,0	3,8
	33,8	2,3	23,8	2,3	92,6	5,6

Ромашка аптечная	$\frac{41,3}{31,2}$	$\frac{3,0}{2,2}$	$\frac{41,6}{27,4}$	$\frac{4,2}{2,7}$	$\frac{68,0}{94,7}$	$\frac{3,4}{5,8}$
Пастушья сумка обыкновенная	$\frac{39,9}{28,9}$	$\frac{2,9}{2,0}$	$\frac{39,6}{26,8}$	$\frac{4,0}{2,6}$	$\frac{92,0}{95,7}$	$\frac{4,6}{5,8}$

Примечание – числитель – значения содержания элементов (мг/кг) при внесении токсикантов в почву в дозах: медь и никель – 55 мг/кг; цинк – 200 мг/кг; знаменатель – значения содержания элементов (мг/кг) при совместном внесении токсикантов в почву в этих же дозах; без внесения токсикантов в почву – к.н. для меди – 0,58; никеля – 0,67; цинка – 0,86; к.н. рассчитывали как отношение содержания ионов металлов в корне к содержанию их в почве.

При моноэлементном загрязнении почвы (в дозах: медь и никель – 55 мг/кг цинк – 200 мг/кг) коэффициент поглощения составил для календулы 2,8; череды – 3,2; ромашки – 3,0; пастушьей сумки – 2,9 (по меди); 4; 4,4; 4,2; 4,0 – (по никелю); 4,3; 3,8; 3,4; 4,6 (по цинку), соответственно. При полиэлементном внесении всех трех компонентов в вышеуказанных дозах значения коэффициентов накопления для всех исследуемых растений снижались по меди и никелю приблизительно в 1,5 раза. Отмечалось увеличение величины коэффициента накопления ионов цинка растениями в среднем в 1,3 – 1,7 раза. Установлен ряд значений коэффициентов накопления для ионов: $Zn^{2+} \cong Ni^{2+} > Cu^{2+}$ при отдельном внесении токсикантов; при совместном внесении токсикантов – $Zn^{2+} > Cu^{2+} \cong Ni^{2+}$. Полученные результаты показывали на антогонистические отношения вносимых компонентов. Поглощение ионов цинка корнями исследуемых растений и перенос их от корней к вегетативным органам ускорились.

Заключение

Путем применения хлоридно-аммиачного фона при различных значениях рН растворов, маскировки ионов железа аскорбиновой кислотой количественно определено содержание ионов меди, цинка и никеля без предварительного отделения компонентов при совместном присутствии в природных объектах.

Усовершенствованная методика группового вольтамперометрического определения ионов меди, цинка и никеля позволила впервые перейти к решению проблемы транслокации ионов тяжелых металлов из почв в растения.

Для определения основных погрешностей методики совместного вольтамперометрического определения микроколичеств исследуемых катионов при различных значениях рН фонового электролита проведен расчет дисперсии, стандартного отклонения и доверительного интервала при вероятности $p=0,95$.

Склонность растений к загрязнению ионами металлов определяется как биологическими особенностями растений, так и составом загрязнителей. Переход элементов из почвы в растения происходит за счет увеличения содержания их в почве и дисбаланса концентраций, возникающего в загрязненной системе почва – растения.

Показано, что при совместном внесении солей меди, никеля и цинка значения коэффициентов накопления ионов цинка исследуемыми культурами увеличиваются. Установлены экспериментальные ряды коэффициентов накопления: $Zn^{2+} \cong Ni^{2+} > Cu^{2+}$ при раздельном внесении токсикантов; $Zn^{2+} > Cu^{2+} \cong Ni^{2+}$ – при совместном внесении в почву.

Abstract. For the first time the improved methods of group electrochemical definition of ions of copper, zinc and nickel allowed to solve the problem of translocation of ions of heavy metals from soils into plants. The application of chloride-ammoniac background with different values of pH-solutions and disguising iron ions of ascorbic acid permitted to make qualitative definition of the ions of metals without previous separation of hindering components on concerted presence in natural objects. On concerted insertion of salts of investigated cations into the soil the values of the factors of accumulation of zinc ions in the medicinal plants are increased. The experimental rows of factors of accumulation of metal ions by the plants on concerted and separate insertion into the soil are defined in the paper.

Литература

1. Добровольский, В.В. Биосферные циклы тяжелых металлов и регуляторная роль почвы / В.В. Добровольский // Почвоведение. – 1997. – № 4. – С.431–441.
2. Воробьева, Л.А. Полярнографические методы определения микроэлементов в почвах, растениях, водах / Л.А. Воробьева // Методы определения микроэлементов в природных объектах/ Н.Г. Зырин; под ред. Н.Г. Зырина. – Москва: Наука, 1976. – с. 81–94.
3. Миграция тяжелых металлов из корнеобитаемого слоя дерново-подзолистых пахотных почв /А.И. Шильников [и др.] // Агрехимия . – 1997. – № 8. – С.56–60.
4. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки. Основные положения: ГОСТ 8.207 – 76. – Введ. 0.1.01.1977 – Москва: Гос. ком. станд. Сов. Мин. СССР, 1978. – 10 с.

Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины

Поступило 19.03.07

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ