

УДК 535.3; 543.423.1

М.П. ПАТАПОВИЧ, П.Н. БЕЛЫЙ, Ж.И. БУЛОЙЧИК

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОСЛОЙНОГО СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В
МНОГОЛЕТНИХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ (КОРА ЕЛИ) МЕТОДОМ
ЛАЗЕРНОГО
МНОГОКАНАЛЬНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

To develop the layer-by-layer express analysis for estimation of the elemental (Ca, Mg, etc.) content, the relationship between the spectral line relative intensities and Ca, Mg concentrations in water solutions has been studied using the method of laser spark spectroscopy providing probing of the surface and bulk of porous samples with dried salts by double laser pulses. The analytical methods for quantitative estimation of Ca and Mg concentrations have been developed. The layer content of Ca and Mg in rind samples of spruce stock in the environs of Minsk and Berezinski biosphere reserve has been analyzed.

Известно, что растения, произрастающие в зонах техногенного и антропогенного загрязнения, и в частности в больших городах, крупных промышленных центрах и вблизи них, подвергаясь воздейст-

вию вредных составляющих окружающей среды, могут служить чувствительными индикаторами, способными сигнализировать о степени загрязнения ареала их произрастания [1–5].

В настоящее время в связи с возрастающей потребностью общества в наращивании энергетических и промышленных мощностей, в том числе за счет увеличения доли тепловой энергетики и сопутствующих этому процессу поступлений в окружающую среду различных токсичных металлов, не теряют своей значимости различные экологические исследования как составляющая часть эколого-геохимического мониторинга. Для оценки динамики накопления металлов в окружающей среде необходимым условием является достоверная информация об их поступлении не только в настоящее время, но и в прошлом. С этой целью необходимо проводить ретроспективный анализ изменения геохимической обстановки, т. е. восстановить историю поступления металлов в окружающую среду на конкретных территориях за длительные интервалы времени [1–4].

При проведении ретроспективных исследований особый интерес представляют стратифицированные объекты, под которыми понимаются последовательно образующиеся во времени регистрирующие структуры. Классическим и наиболее широко распространенным примером таких структур служат годовые кольца деревьев. Анализируя элементный состав годовых колец деревьев, можно восстановить историю различных изменений окружающей среды, в том числе и динамику геохимической обстановки [4].

Широко известными индикаторами чистоты воздуха являются мхи и лишайники [5]. Газообмен у лишайников проходит свободно по всей поверхности. Большинство токсичных веществ концентрируется из атмосферного воздуха в дождевой воде, которую и впитывают лишайники. Этим они отличаются от цветковых растений, поглощающих воду в основном из почвы. Важен и тот факт, что лишайники, в отличие от высших растений, не способны избавляться от пораженных загрязнениями частей своего слоевища и обладают способностью расти не только летом, но и при отрицательных температурах воздуха. Поэтому лишайники реагируют на загрязнения атмосферы быстрее и в большей степени, чем высшие растения [5].

В городах для биоиндикации чаще всего используются кора и растущие на коре деревьев эпифитные лишайники, которые наиболее удобны для экологического мониторинга, поскольку доступны для изучения практически в любое время года и хорошо заметны, особенно на темных стволах деревьев. На коре деревьев встречаются накипные, листоватые и кустистые формы лишайников. При увеличении загрязнения воздуха первыми исчезают кустистые формы, затем листоватые и, наконец, накипные [5]. Кора – защитный покров ствола дерева, состоящий из внешнего пробкового и внутреннего лубкового слоев. Это своеобразная кожа дерева, предохраняющая его от воздействия внешней среды, а также участвующая в регуляции дыхания. Кора по элементному химическому составу мало отличается от древесины, но количество минеральных веществ в ней больше, чем в древесине [6, 7].

Все возрастающее техногенное загрязнение окружающей среды требует разработки быстрых и надежных методов анализов, которые обеспечивали бы контроль элементного состава продуктов и вместе с этим могли бы защитить от проникновения в организм человека элементов-токсикантов. Широко применяемым в настоящее время методом контроля – химическому и атомно-абсорбционному анализу свойствен ряд недостатков: трудоемкость и малая оперативность. Так, к примеру, в аналитическом контроле состава и качества агрохимических объектов и биологической продукции для более чем 90 % методик анализа необходима стадия химической обработки проб с переводом в форму, оптимальную для анализа тем или иным инструментальным методом. Пробоподготовительная стадия, как правило, лимитирует продолжительность анализа и его метрологические характеристики [8]. Поэтому трудоемкие классические методы химической деструкции и минерализации анализируемых проб целесообразно заменять более производительными прямыми инструментальными методами, совмещающими в себе как пробоподготовку, так и анализ минерального состава проб.

Требованиям оперативного химико-аналитического контроля объектов растительного и животного происхождения на содержание различных металлов наилучшим образом удовлетворяет лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектральный анализ, отличающийся многоэлементностью, сравнительной простотой подготовки образцов и довольно низкими пределами обнаружения [9, 10].

В качестве объектов исследования для разработки методов экспресс-анализа послынного содержания элементов (Ca, Mg и др.) были использованы еловые древостои, имеющие сходные лесорастительные условия и лесотаксационные показатели, произраставшие в 20 км к северо-западу от Минска (ПП-1–4), а для сравнения – типологически выдержанные разновозрастные древостои Березинского

биосферного заповедника (ПП-5). Важная особенность структуры древесины – это то, что она является пористым материалом, в котором имеются пустоты (поры). Суммарный объем этих пустот и их линейные размеры влияют на свойства таких материалов. Образцы коры для анализа отбирали в летний период с нижней части крон деревьев. Так как кора растет несколько лет, то это приводит к слоистому накоплению различных концентраций отдельных элементов в ее частях. Изучая данные концентрации элементов, можно говорить о наиболее благоприятных периодах их накопления растением. На их количественное содержание также влияют внешние воздействия (осадки, пыль).

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 [10], источником возбуждения плазмы в котором является двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Следует отметить, что, несмотря на широко ведущиеся разработки лазерных методов анализа, существует значительный разрыв между потребностями в таких методах и существующими реализациями их для повседневной практики. Одним из факторов, существенно сдерживающих широкое применение метода, является трудность отбора твердых образцов сравнения, а часто и просто их отсутствие. Обычно практикуется перевод твердой пробы в раствор с последующим спектральным анализом образцов в жидком состоянии.

Один из наиболее распространенных методов спектрального анализа растворов – возбуждение спектра сухого остатка раствора, выпаренного на поверхности электрода, дающее очень высокую абсолютную чувствительность определений (по многим элементам 10^{-5} – 10^{-7} %). Высокая чувствительность, воспроизводимость, относительно низкая трудоемкость подготовки проб позволили нам остановиться на выборе именно этого метода анализа.

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов солей металлов нами были выбраны беззольные плотные фильтры (синяя лента) с диаметром пор 1–2 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 10×10 мм² наклеивался с помощью двустороннего скотча на поверхность держателя образцов (пластинка из оргстекла), а затем на поверхность фильтра наносилось по 25 мкл растворов солей исследуемых элементов [10] с концентрацией от 10^{-1} до 10^{-6} %. Диаметр пятна разрушения при воздействии лазера составил 100 мкм. В результате на одну точку при концентрации 10^{-1} % приходится $3 \cdot 10^{-9}$ г исследуемого химического элемента, при концентрации 10^{-2} % – $3 \cdot 10^{-10}$ г и т. д. На рис. 1 приведены градуировочные графики для определения содержания кальция и магния по наиболее интенсивным в спектрах ионным линиям Ca II ($\lambda=393,367$ нм) и Mg II ($\lambda=279,553$ нм) [11] при энергии накачки 14 Дж (энергия импульсов излучения ≈ 40 мДж) и интервале между импульсами 10 мкс.

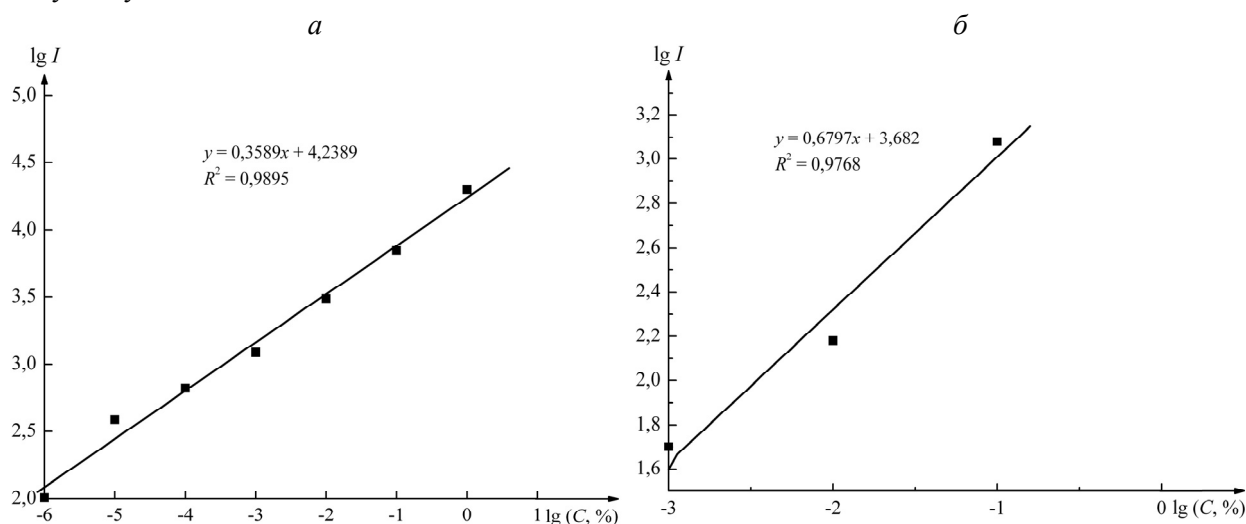


Рис. 1. Градуировочные графики для определения концентрации ионов кальция (а) и магния (б) по одной точке с учетом холостой пробы

С использованием полученных результатов нами были проведены исследования зависимости содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} в пятидесяти последовательных слоях образцов еловой коры двух деревьев ПП-1 и ПП-5.

Для проведения экспериментов предварительно были отобраны участки коры ели с преимущественно ровной поверхностью размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$, которые с помощью двустороннего скотча наклеивались на поверхность держателя образцов, затем на 15 мин помещались под гнет для наиболее равномерного распределения по поверхности пластинки.

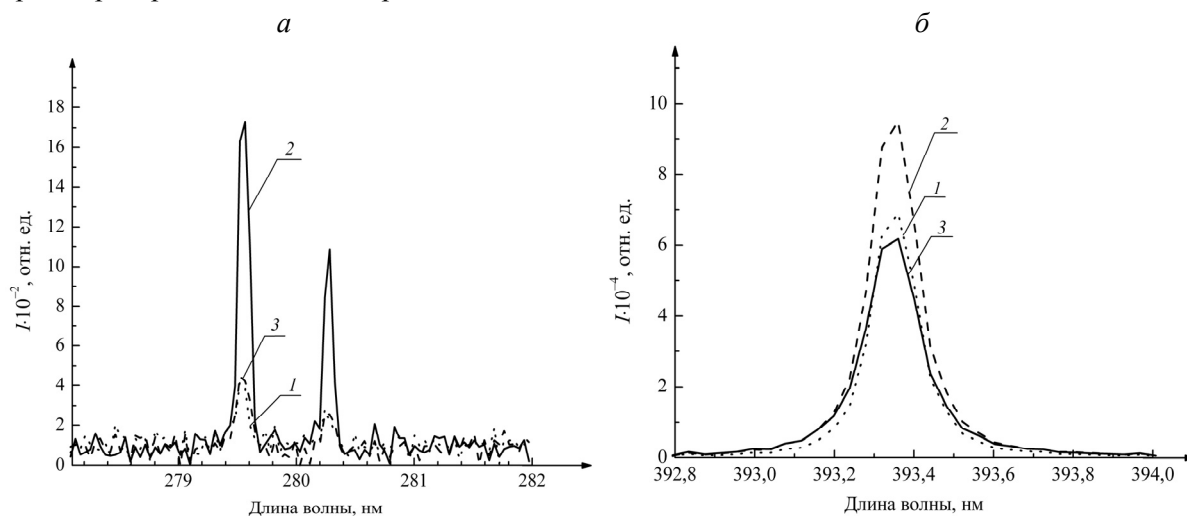


Рис. 2. Отдельные участки атомно-эмиссионных спектров коры для междуимпульсных интервалов времени: 1 – 5 мкс, 2 – 10 мкс, 3 – 15 мкс; а – линии ионов магния и б – алюминия соответственно

С целью выбора оптимального временного междуимпульсного интервала были зарегистрированы спектры при различных задержках и проведена оценка влияния междуимпульсного интервала на интенсивность линий ионов магния и кальция. В качестве примера на рис. 2 приведены отдельные участки атомно-эмиссионных спектров коры в районе наиболее интенсивных линий Mg (а) и Ca (б). Энергия импульсов составляла 45 мДж, количество импульсов на одну точку – 10. Воздействие на образец второго импульса с задержкой в интервале $5 \div 15 \text{ мкс}$ приводит к существенному увеличению поступления вещества в плазму и соответственно к росту интенсивности линий.

Как видно из приведенных спектров, наибольшая интенсивность линий, особенно для магния, наблюдается при временном интервале 10 мкс, который и был использован для проведения дальнейших экспериментов.

На рис. 3 приведены графики зависимости интенсивности спектральных линий Ca II (393,239 нм) и Mg II (279,396 нм) для пятидесяти последовательных слоев образцов коры двух деревьев при той же энергии импульсов лазерного излучения и временном интервале между ними, что и на рис. 2.

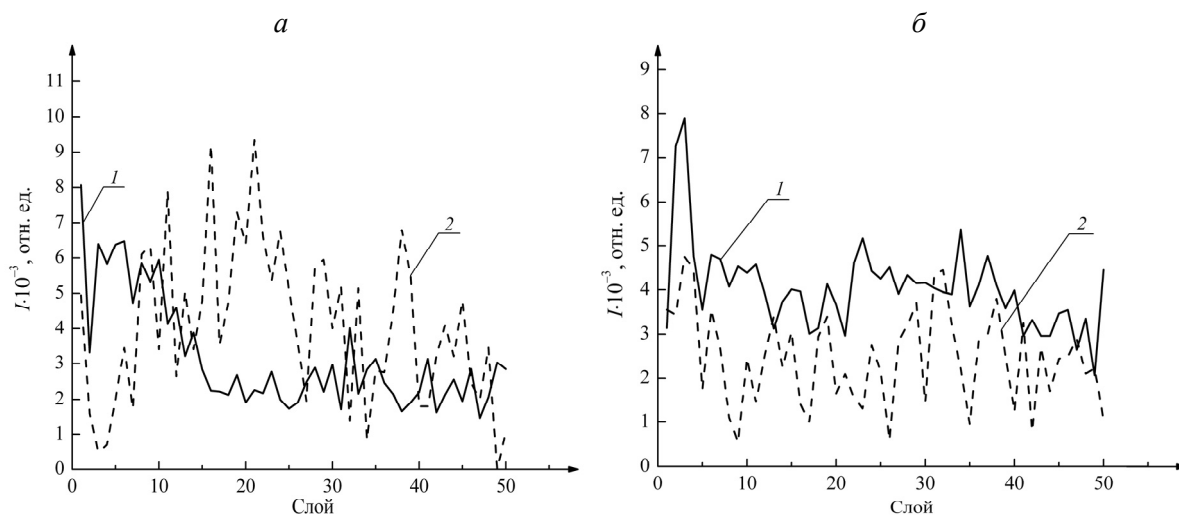


Рис. 3. График послойной зависимости интенсивностей линий: ионов кальция (1) и ионов магния (2) (умноженный на 100) в образцах ПП-4 (а) и ПП-5 (б)

Исследование процессов поступления элементов с поверхности пористых тел показало, что природа подобных процессов связана как с отличием физико-химических свойств элементов, так и взаимодействием лазерных импульсов на поверхности и в объеме пористого тела.

Из сравнения полученных результатов по содержанию кальция следует отметить следующее: в образце ПП-5 (контрольном) его концентрация находится на уровне примерно 1 % во всех слоях, кроме самого верхнего ($\approx 2 \div 2,5$ %), в образце ПП-4 в верхних 10 слоях – на уровне 2 %, а в последующих резко уменьшается – примерно в 3 раза ($\approx 0,5 \div 0,6$ %).

Содержание в контрольном образце магния составляет примерно 0,1 % во всех слоях, кроме самого верхнего ($\approx 0,2$ %), в образце ПП-4 в верхних 10 слоях – на уровне 0,1 %, а в последующих резко увеличивается – примерно в 3 раза ($\approx 0,25 \div 0,30$ %).

Как видно из экспериментальных результатов, наблюдается явный дисбаланс в питании елей, растущих в различных по экологической обстановке местностях.

Таким образом, в настоящее время специфика функционирования еловых лесов, широко представленных в Минской области, определяется, с одной стороны, сложившимися природными механизмами, с другой – продолжительным и интенсивным действием антропогенных факторов. Поскольку одной из основных причин повреждения лесов в условиях распространяющегося азротехногенного загрязнения является нарушение их питания, поиски путей направленного регулирования питательного режима, позволяющего поддерживать жизнеспособность лесов, сохранять сырьевые, природоохранные и социальные функции и предотвращать их деградацию, приобретают особую актуальность.

Использование разработанной методики экспресс-анализа позволяет определять послойную концентрацию ионов кальция и магния в растительных объектах и режимы питания растений в течение определенного промежутка времени. Малые трудозатраты на пробоподготовку объектов позволят проводить значительный объем анализов проб, взятых на больших площадях и с различными рельефами местности.

1. Бусько Е.Г., Сидорович Е.А., Рупасова Ж.А. Техногенное загрязнение лесных экосистем Беларуси. Мн., 1995.

2. Сидорович Е.А., Рупасова Ж.А., Бусько Е.Г. // Докл. АН БССР. 1985. Т. 29. № 3. С. 271.

3. Сидорович Е.А., Рупасова Ж.А., Бусько Е.Г. и др. // Там же. № 2. С. 162.

4. Замятина Ю.Л., Межибор А.М., Архангельская Т.А., Рихванов Л.П. // Современные проблемы науки и образования. 2009. № 6. С. 4. (Приложение «Науки о Земле»).

5. Бязров Л.Г. Лишайники в экологическом мониторинге. М., 2002.

6. Корельская Т.А., Попова Л.Ф., Наквасина Е.Н. // Фундамент. исслед. 2007. № 11.

7. Дейнеко И.П., Дейнеко И.В., Белов Л.П. // Химия растительного сырья. 2007. № 1. С. 19.

8. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Эмиссионный спектральный анализ объектов биосферы. М., 1979.

9. Сухов Л.Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск, 1990.

10. Патапович М.П., Булойчик Ж.И. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2009. № 3. С. 14.

11. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. М., 1962.

Поступила в редакцию 31.05.10.

Мария Петровна Патапович – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии А.П. Зажогин.

Павел Николаевич Белый – аспирант Центрального ботанического сада НАН Беларуси. Научный руководитель – доктор биологических наук, профессор, заведующий лабораторией экологической физиологии растений Центрального ботанического сада НАН Беларуси Е.А. Сидорович.

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