

УДК 523.51

*В.П. Гладышев, С.В. Ковалёва, Н.Р. Нуриахметова*

## МЕТОДОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ СОДЕРЖАНИЯ ЗЕМНОГО И КОСМИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В РАСТИТЕЛЬНОМ ПИЩЕВОМ СЫРЬЕ

Томский государственный педагогический университет

Связь экологии с космическими и планетарными процессами рассматривается в монографической и периодической литературе [1–6].

В настоящей работе рассматриваются природные и техногенные источники поступления биоэлементов и элементов-токсикантов в растения, оказывающие влияние на качество пищевого сырья и его экологическую безопасность.

Биосфера Земли – сбалансированная система колебаний и излучений всех видов, вызываемых неорганическими, органическими веществами и живыми организмами.

Химические элементы в биосфере постоянно мигрируют как в пределах отдельных сфер земной поверхности (литосфера, гидросфера, атмосфера, педосфера), так и между этими сферами. В этих процессах, которые могут быть объединены обобщенным понятием хемодинамики элементов, происходит изменение как их концентрации в отдельных сферах, так и форм их нахождения, которые определяются наличием ряда химических веществ (газов, воды и органических соединений) и физическими параметрами окружающей среды.

В [7] отмечается, что равновесие между подвижной и неподвижной фазами в природе встречаются крайне редко вследствие влияния на динамику многих физических и физико-химических факторов.

Микроэлементы (МЭ), к числу которых относят около 80 элементов Периодической системы, составляют лишь 0.14 % общей массы земной коры. Однако именно эти элементы играют важную роль в питании растений и животных. По [7] влияние элементов на живые организмы обратно пропорционально их малой распространенности. По мнению [8], соотношение МЭ в почвах и литосфере для многих элементов сходно: чем больше элемента в литосфере, тем больше его содержание и в почвах. Согласно существующему мнению [7, 9, 10], поглощение МЭ корневой системой растений осуществляется более интенсивно, нежели листьями. Поэтому ряд исследователей связывают накопление МЭ растениями с содержанием их в почвах и даже в подстилающих горных породах [7, 9, 10]. К сожалению, эти представления приняты многими специалистами сельского хозяйства и почвоведомы [10, 11, 12]. Эти воззрения положены в основу создания моделей и систем про-

гноза загрязненности почв тяжелыми металлами (ТМ) и разработки рекомендаций получения экологически чистой сельскохозяйственной продукции [13]. Известно, что элементы-токсиканты, к числу которых относят ТМ, концентрируются преимущественно в верхнем слое почв (0–15 см).

В условиях техногенеза загрязнение растений МЭ и ТМ рассматривается как вторичный эффект, обусловленный загрязнением почв этими веществами, переносимыми аэрозолями, образующимися в результате работы предприятий металлургической, химической и силикатной промышленности и тепловых электростанций, сжигающих углеродосодержащее топливо.

В последнее время появился ряд работ, в которых показано, что попадание МЭ и ТМ в растения происходит не только через корневую систему, а в основном через листву [2, 3, 14, 15].

Как было отмечено выше, основными источниками МЭ в растениях традиционно считается почва, в почве – почвообразующие породы, в океане – продукты водной эрозии дна и берегов, речной сток и подводный вулканизм, в аэрозолях – продукты вулканизма и ветровой эрозии почв и горных пород. Относительное содержание и пропорции МЭ в перечисленных средах существенно отличаются между собой. По сравнению с основными и ультраосновными породами земной коры почвы на один-два порядка богаче такими преимущественно «летучими» МЭ, как сера, калий, хром, марганец, медь, цинк, мышьяк, селен, бром, молибден, рубидий, серебро, кадмий, индий, олово, сурьма, йод, теллур, цезий, золото, ртуть, свинец, висмут. Установлено, что наземные растения по сравнению с почвами содержат названные элементы уже на несколько порядков больше [16]. Согласно [14], ни один из принципиально возможных механизмов фракционирования элементов не может объяснить столь существенных различий в микроэлементных составах смежных и взаимопроникающих природных сред.

По [14], ключ к пониманию рассматриваемого явления этого вопроса дает анализ коэффициента обогащения (КО) различных природных сред, особенно смежных, и коэффициентов корреляций (КК) их КО основными «летучими» МЭ (медью, мышьяком, селеном, бромом, кадмием, оловом, сурьмой, золотом, свинцом). При этом обращает на себя внимание вы-

сокая корреляция в звеньях глобальные аэрозоли – высшие растения (КК = 0.87) и высшие растения – мхи (КК = 0.85). Мхи отличаются от сосудистых растений отсутствием корневого питания. Тем не менее микроэлементные составы тех и других хорошо коррелируют между собой (КК = 0.86) и плохо – с почвой (КК = 0.38). Этот факт позволяет усомниться в приоритетности корневого питания растений «летучими» МЭ и позволяет предположить с большей долей вероятности, что глобальные аэрозоли являются одним из основных источников МЭ в растениях.

Несмотря на близкие микроэлементные составы, почвы заметно богаче тем же МЭ по сравнению со средним составом земной коры (КК = 0.28 и 0.1 соответственно), а последняя – по сравнению с ультраосновными породами (КК = 0.021), довольно четко отражающими состав изверженного вещества, контакт которого с атмосферными выпадениями на протяжении всей геологической истории Земли был, вероятнее всего, минимальным. КО рассмотренных сред для МЭ закономерно уменьшаются в ряду: глобальные аэрозоли – воды океана – мхи – сосудистые растения – почвы – земная кора – изверженные породы.

Источником атмосферных МЭ может быть как земное, так и космическое вещество [14]. Среди земных источников высокие КО имеют лишь воды океана и летучие продукты вулканизма. Если бы глобальные аэрозоли генерировались поверхностью океана, его водяной пылью, то они должны были бы отражать состав океанической воды и по макроэлементам. Однако КО ими (в частности серой, хлором и магнием) обеих сред отличаются на три-пять порядков. Поэтому морскую пыль нельзя рассматривать в качестве основного источника МЭ в глобальных аэрозолях. Поступление в атмосферу тех же МЭ с летучими продуктами вулканизма на один два порядка ниже их потоков из атмосферы.

Установлено, что из атмосферы растительный покров аккумулирует значительную часть оседающей пыли [14]. Однако наряду с механической задержкой аэрозолей листьями растений весьма вероятен внекорневой (аэрозольный) тип питания их многими жизненно важными МЭ, особенно «летучими» [15].

Скорость обмена между растениями и средой зависит от ряда причин: от разности концентраций каждого МЭ на границе раздела, подвижности его носителей, площади контакта с рассматриваемой средой и вовлекаемой в обмен массы последней [14]. По сравнению с почвой даже корневая система растений заметно богаче указанными выше «летучими» МЭ, еще больше содержат их ветви и листья. Данные по соотношению коэффициентов обогащения микроэлементами листьев и ветвей ряда деревьев и кустарников составляют: для меди – 1.2, цинка и мышьяка – 1.6, селена – 1.4, брома – 3.7, рубидия – 2.7, стронция – 2.3, циркония – 0.71, молибдена – 1.8. Видно, что листья значительно богаче такими МЭ, как цинк, мышь-

як, селен, молибден, бром, рубидий и стронций. Следовательно, можно сделать заключение, что потоки «летучих» МЭ направлены преимущественно из атмосферы через листья, стебли и корни в почву, а не наоборот, как в [7, 9, 10] принимались данные [6]. В пользу этого говорит и то, что подвижность носителей МЭ в почве (почвенные растворы) на порядки ниже, чем в атмосфере (аэрозольные частицы). Далее, поверхность надземной части большинства растений (за исключением обитателей аридных зон) в полной фазе развития значительно превосходит поверхность корневой системы. Поэтому вовлекаемый в обменное равновесие объем окружающей среды для надземных частей растений также несравненно больше, чем для корневой системы, из-за высокой подвижности как воздушных масс, так и самих аэрозольных частиц. Следует обратить внимание на то, что запасы МЭ в прикорневом слое почв ограничены, а содержание аэрозольных частиц в атмосфере практически бесконечно, так как непрерывно пополняется за счет земных (золотые взвеси, морская вулканическая пыль) и неземных источников (космическая пыль). Приведенные в [14] соображения объясняют особенность микроэлементного состава растений – хорошую корреляцию коэффициентов обогащения жизненно важных МЭ с глобальными аэрозолями ( $r = 0.23$ ).

Листва деревьев также концентрирует аэрозоли [14]. Однако, в отличие от листьев травянистых растений, кроны деревьев существенно отличаются аэродинамическими характеристиками. Если в травостое преобладает седиментационный механизм аккумуляции аэрозолей, а динамический захват сказывается лишь в приземном слое воздуха, то в кронах деревьев последний механизм является, видимо, основным.

Авторы [14] считают, что есть основания признать реальной прямую связь глобальных аэрозолей с поступающей на Землю космической пылью кометной природы.

Следует учесть, что основная доля массы Солнечной системы приходится на Солнце (99.866 %). При этом суммарная масса планет составляет лишь 0.134 %, комет – 0.0003 %, а метеоритного вещества –  $10^{-12}$  % [5]. Приведенные величины масс позволяют полагать, что в загрязнении поверхности планет, в том числе Земли, метеоритное вещество не является фактором, определяющим количество космической пыли. В то же время количество космического вещества комет составляет около 0.2 % массы планет и может быть фактором определения формирования космической пыли, оседающей на Земную поверхность.

Таким образом, источниками попадания МЭ, в том числе ТМ, в растения являются почвы, осадки, талые воды, глобальные аэрозоли, содержащие космическое вещество, аэрозоли технического происхождения, минеральные и органические удобрения.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что фоновое содержание МЭ и ТМ, являющихся

ся поллютантами в почвах и растениях в регионах, не подвергающихся техногенному воздействию через атмосферу, связано с поступлением на поверхность Земли космического вещества и должно мало зависеть от подстилающих горных пород и, вероятно, типов почв в пределах одного региона. Данное заключение можно распространить и на растения, производимые в агропромышленном комплексе, однако при учете интенсивности загрязнения почв МЭ и ТМ за счет применения удобрений. Сделанное нами заключение принималось во внимание при осуществлении мониторинга ТМ в пищевом сырье, производимом на территории

Томской области [16]. Нами показано [16], что содержание ТМ в пищевом сырье растительного происхождения существенно ниже по сравнению с содержанием ТМ в аналогичной продукции, производимой в соседних регионах Западной Сибири. Такой эффект связан с тем, что агропромышленный комплекс Томской области по сравнению с соседними регионами подвергнут меньшему техногенному воздействию.

Материал данной работы может быть использован в курсах «Химия окружающей среды» и «Экология», изучаемых на биолого-химических факультетах педагогических вузов.

### Литература

1. Голенецкий С.П. Кометное вещество в окружающей среде // Мониторинг фонового загрязнения природной среды. Л., 1982.
2. Голенецкий С.П. и др. К вопросу о роли атмосферных выпадений в формировании микроэлементного состава почв и растений // Почвоведение. 1981. № 3.
3. Голенецкий С.П. и др. Роль космической пыли в микроэлементном балансе почва-растительность // Вопросы оптимизации растительного покрова. Калинин, 1981.
4. Иванова Т.М., Львов Ю.А., Васильев А.В., Степанов И.В. Выпадение космического вещества на поверхность Земли. Томск, 1975.
5. Мананков А.В. Основы экологии. Томск, 1998.
6. Локтюшин А.А., Мананков А.В. Пространственно-замкнутые динамические структуры. Томск, 1995.
7. Брукс Р.Р. Загрязнение микроэлементами // Химия окружающей среды / Пер. с англ. М., 1982.
8. Орлов Д.С. Химия почв. М., 1992.
9. Ивлев К.М. Биогеохимия. М., 1986.
10. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск, 1991.
11. Изерская Л.А., Воробьева Т.Е. Состояние микроэлементов и тяжелых металлов в аллювиальных почвах средней Оби // Современные проблемы почвоведения в Сибири. Т. 1. Томск, 2000.
12. Мудрый И.В. Тяжелые металлы в системе почва-растение-человек // Гигиена и санитария. 1997. № 1.
13. Арутюнова Л.В., Ладонин В.Ф., Захаров В.Н. и др. Тяжелые металлы в почвах, растениях, сельхозпродукции // Химия в сельском хозяйстве. 1995. № 5.
14. Голенецкий С.П., Волошин А.П., Ковнацкий Е.Ф., Львов Ю.А. Использование растительных планшетов для измерения атмосферных потоков микроэлементов // Космическое вещество и Земля. Новосибирск, 1986.
15. Львов Ю.А. О происхождении космического вещества в торфе // Проблема Тунгусского метеорита. Вып. 2. Томск, 1967.
16. Гладышев В.П., Мордвинова Н.М., Ковалёва С.В. и др. Качество сельскохозяйственной продукции как показатель экологической обстановки в регионе // Качество – стратегия XXI века: Мат-лы V регион. науч.-практ. конф. Томск, 2000.

УДК 546.22:543

*С.В. Ковалёва, В.П. Гладышев, Н.М. Черемухина*

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ И СУЛЬФИДА РТУТИ НА РТУТНО-ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Томский государственный педагогический университет

Для определения области потенциалов пика тока восстановления сульфида ртути ( $\text{HgS}$ ), являющегося аналитическим сигналом при определении сульфид-ионов методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА), было исследовано электрохимическое поведение взвеси сульфида ртути на ртутно-пленочном электроде (РПЭ).

Сульфид ртути существует в двух модификациях  $\alpha$  (красной) – киновари и  $\beta$  (черной) – метациннабарита. Обе встречаются в природных условиях в ртутных месторождениях. Киноварь является сырьем для промышленного получения ртути [1].

В процессе окисления сульфид- и полисульфид-ионов на ртутном электроде в 1 М NaOH образуется  $\beta$ -модификация сульфида ртути, поэтому нами для

исследования была взята эта модификация. Химическая связь в  $\beta$ -модификации имеет смешанный ионно-ковалентный характер со степенью ковалентности 0.48 и обладает n-типом проводимости. Удельное сопротивление для прессованных образцов составляет 1.0–1.8 Ом  $\times$  см [1].

Измерение проводили на вольтамперометрическом анализаторе «Волан», производитель-НПК «РИПС» (ТПУ, г. Томск). Рабочим электродом служил ртутно-пленочный электрод на серебряной подложке, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl. Для перемешивания раствора в ячейке и удаления кислорода пропускали азот «ос.ч». Фоном служил 1 М NaOH и 1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Дифференциальные импульс-