

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 543.552.054.1

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ И ОВОЩНОЙ ПРОДУКЦИИ¹

© 2024 г. И. В. Егорова^{а, *}, Л. П. Панова^а, Н. А. Родионова^а, В. С. Клименко^а

^аБлаговещенский государственный педагогический университет, Благовещенск, Россия

*e-mail: bgpu.chim.egorova@mail.ru

Поступило в редакцию 20.12.2023 г.

После доработки 25.12.2023 г.

Принята к публикации 28.12.2023 г.

Вольтамперометрическим методом определено содержание тяжелых металлов в почве и овощах, выращенных в Амурской области в период 2020–2023 г.г. Содержание в почве цинка, кадмия, свинца, меди не превышает фоновые концентрации и ОДК. По величине валового накопления в овощной продукции тяжелые металлы располагаются в ряд: Cu > Pb > Zn > Cd.

Ключевые слова: овощная продукция, почва, тяжелые металлы, вольтамперометрический метод

DOI: 10.31857/S0044453724070056, EDN: PVXMWR

В настоящее время велика интенсивность антропогенного загрязнения тяжелыми металлами (ТМ) всех природных компонентов урбозкосистем, что существенно ухудшает экологическое состояние территорий. В почву ТМ попадают с гербицидами, минеральными удобрениями, стимуляторами роста растений и другими средствами химизации. Из почвы ТМ избирательно усваиваются растениями и затем попадают в пищу. Коэффициент биологического поглощения, определяющий способность биологических организмов поглощать и накапливать тяжелые металлы из окружающей среды, является важным индикатором экологического состояния и характеризует уровень загрязнения тяжелыми металлами.

Растительность оказывает активное воздействие на перераспределение ТМ в окружающей среде. Содержание в почве ТМ и сопряженная с этим транслокация их в растениях – сложный процесс, на который влияет ряд факторов: почвенно-климатические условия, свойства загрязняющих веществ, вид и возраст растений.

Для определения тяжелых металлов применяют различные физико-химические методы: атомно-адсорбционная спектрофотометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ионная хроматография. Значительное внимание уделяется электрохимическим методам – инверсионной потенциометрии, адсорбционной, прямой инверсионной вольтамперометрии.

Инверсионная вольтамперометрия широко применяется для определения следов тяжелых металлов в продуктах питания, лекарственных растительных препаратах, организмах, объектах окружающей среды и обеспечивает высокую чувствительность, воспроизводимость результатов и низкий предел обнаружения [1–12]. Существенным преимуществом инверсионного вольтамперометрического метода по сравнению с другими методами определения следовых количеств металлов в растворах является относительная простота, доступность и сравнительная дешевизна вольтамперометрического анализатора.

Актуальной аналитической проблемой является определение качества продуктов питания и объектов окружающей среды, как фактора, от которого зависят жизнь и здоровье человека. К важным показателям качества относится содержание в пищевой продукции тяжелых металлов.

Цель данной работы: вольтамперометрическое определение содержания цинка, кадмия, свинца и меди в системе “почва – растение”.

Объектами исследования являются почвы земель сельхозугодий Белогорского района Амурской области и овощная продукция, выращенная на данных землях.

Отбор и анализ проб проводили в июне–сентябре 2020–2023 г. согласно ГОСТ 17.4.4.02–2017, ГОСТ 34668–2020, МУ 08-47/203, ГОСТ 33824–2016 [13–16]. Исследования осуществляли в аналитической лаборатории Благовещенского государственного педагогического университета вольтамперометрическим методом на приборе СТА-1.

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка проб овощной продукции. Овощную продукцию предварительно высушивали в сушильном шкафу при температуре 100–105°C и мелко измельчали. Подготовка проб растительного материала проводили путем сочетания “мокрой” минерализации и “сухого” озоления [16]. В работе использовали водные растворы HNO_3 («о.с.ч.», 70%), H_2O_2 («ч.д.а.», 32%), HCl («о.с.ч.»).

Навеску пробы массой 1.0 г помещали в кварцевые стаканчики, добавляли 2.0 см³ концентрированной азотной кислоты, раствор упаривали при температуре 90–130°C до образования влажного осадка (~ 0.5 см³). Для более полного окисления органических веществ в конце мокрого озоления к пробе добавляли раствор пероксида водорода. Процедуру минерализации повторяли три раза, последний раз раствор упаривали досуха.

Стаканчики помещали в муфельную печь при температуре 450°C и выдерживали 30 мин. Обработку пробы азотной кислотой и пероксидом водорода с последующим прокаливанием повторяли до получения золы однородного цвета без черных угольных включений.

Перед анализом к полученной золе добавляли по 0.5 см³ концентрированной соляной кислоты, упаривали при температуре 120–140°C до влажных солей, охлаждали и приливали 10.0 см³ бидистиллированной воды.

Из полученного минерализата для инверсионно-вольтамперометрических измерений отбирали аликвоту объемом 1.0 см³.

Подготовка проб почвы проводили в соответствии с методикой [15].

Почвенные образцы отбирали из корнеобитаемого слоя (0–20 см) и высушивали в сушильном шкафу при 105°C. Воздушно-сухую пробу почвы, измельченную и пропущенную через сито ($\varnothing = 2$ мм), высыпали на ровную поверхность, перемешивали, распределяли слоем толщиной не более 1 см³ и отбирали пробу не менее, чем из пяти мест.

Почвенную вытяжку для определения валового содержания цинка, кадмия, свинца, меди готовили из навески пробы почвы массой 1.00 г в 15.0 см³ азотной кислоты ($C = 1$ моль/дм³). Пробу кипятили на медленном огне (30 мин), затем обрабатывали 5.0 см³ концентрированного пероксида водорода с последующим кипячением (10 мин). Полученную суспензию фильтровали, промывая осадок азотной кислотой.

Приготовление проб почвы для определения массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди проводили в комплексе пробоподготовки “Темос-Экспресс” (при открытой крышке). Минерализацию почвенной вытяжки до влажного

остатка проводили чередованием температур 130–135°C и 450°C аналогично пробоподготовке овощной продукции. Обработку пробы повторяли до получения золы белого цвета без черных угольных включений. К золе приливали по 0.5 см³ концентрированной соляной кислоты и упаривали (120–140°C), добавляли к влажным солям 10.0 см³ бидистиллированной воды. Из полученного минерализата для инверсионно-вольтамперометрических (ИВ) измерений отбирали аликвоту объемом 1.0 см³.

Метод ИВ-измерений основан на способности элементов, осажденных на индикаторном ртутно-пленочном электроде, электрохимически растворяться при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток каждого элемента прямо пропорционально зависит от концентрации определяемого элемента. Процесс электроосаждения кадмия, свинца, меди и цинка из раствора подготовленной пробы на индикаторном ртутно-пленочном электроде проходит при потенциале электролиза, равном –1.4 В относительно хлорсеребряного электрода, в течение заданного времени электролиза. Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитических сигналов на вольтамперограмме проводится при линейно меняющемся потенциале от –1.20 до 0.15 В относительно хлорсеребряного электрода при заданной чувствительности прибора.

Потенциалы максимумов регистрируемых анодных пиков (аналитических сигналов) кадмия, свинца, меди и цинка на фоне муравьиной кислоты соответственно равны -0.6 ± 0.1 , -0.4 ± 0.1 , -0.1 ± 0.1 , -0.9 ± 0.1 В.

Массовые концентрации элементов в пробе определяются по методу добавок аттестованных смесей (АС) соответствующих элементов.

Подготовку электродов осуществляли в соответствии с ГОСТ 33824–2016.

Выполнение измерений массовых концентраций Zn, Cd, Pb и Cu во всех пробах проводили на вольтамперометрическом анализаторе СТА-1. Электрохимическая ячейка составлялась из хлорсеребряного электрода (электрод сравнения, заполненный раствором KCl с молярной концентрацией 1 моль/дм³) и рабочего амальгамного электрода. Для контроля чистоты используемых реактивов подготавливали “холостую пробу”, аналогично пробоподготовке анализируемого объекта, но не содержащий аналитическую пробу.

Выполнение измерений проводили в три этапа: отмывка электрохимической ячейки; проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту; измерение концентраций определяемых элементов в растворе предварительно подготовленной пробы. Проверку стаканчиков, фонового раствора

Таблица 1. Содержание тяжелых металлов в образцах почвы

Объект		Концентрация ТМ, мг/кг ($P = 0.95$)			
		Цинк	Кадмий	Свинец	Медь
Почва	2020	4.17 ± 0.81	1.4 ± 0.3	1.19 ± 0.23	0.48 ± 0.09
	2021	4.15 ± 0.81	1.1 ± 0.2	1.15 ± 0.23	0.45 ± 0.09
	2022	4.07 ± 0.81	0.9 ± 0.2	1.06 ± 0.21	0.37 ± 0.07
	2023	4.27 ± 0.84	1.6 ± 0.3	1.28 ± 0.26	0.40 ± 0.08
ОДК [18]		220	2.0	130	132

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов в овощах

Объект		Концентрация ТМ, мг/кг ($P = 0.95$)			
		Цинк	Кадмий	Свинец	Медь
Лук батун “Нежность”	2020	1.0 ± 0.2	0.031 ± 0.006	0.45 ± 0.09	1.6 ± 0.3
	2021	1.6 ± 0.3	0.035 ± 0.007	0.35 ± 0.07	1.9 ± 0.4
	2022	1.4 ± 0.2	0.031 ± 0.006	0.31 ± 0.06	1.7 ± 0.3
	2023	1.0 ± 0.2	0.027 ± 0.005	0.37 ± 0.07	1.5 ± 0.3
Морковь “Лосиноостровская”	2020	0.62 ± 0.12	0.028 ± 0.006	0.38 ± 0.08	1.23 ± 0.25
	2021	0.82 ± 0.17	0.032 ± 0.006	0.38 ± 0.08	1.38 ± 0.28
	2022	0.86 ± 0.18	0.032 ± 0.004	0.38 ± 0.08	1.31 ± 0.26
	2023	0.64 ± 0.12	0.025 ± 0.004	0.38 ± 0.08	1.19 ± 0.24
Свекла “Египетская плоская”	2020	0.61 ± 0.12	0.028 ± 0.006	0.25 ± 0.05	1.1 ± 0.2
	2021	0.71 ± 0.14	0.038 ± 0.007	0.35 ± 0.07	1.7 ± 0.3
	2022	0.86 ± 0.17	0.028 ± 0.005	0.31 ± 0.06	1.6 ± 0.3
	2023	0.65 ± 0.13	0.024 ± 0.004	0.21 ± 0.05	1.2 ± 0.2
Картофель “Адретта”	2020	0.57 ± 0.11	0.015 ± 0.004	0.43 ± 0.08	2.3 ± 0.4
	2021	0.77 ± 0.15	0.015 ± 0.004	0.53 ± 0.11	2.7 ± 0.5
	2022	0.67 ± 0.13	0.015 ± 0.004	0.47 ± 0.09	2.5 ± 0.5
	2023	0.55 ± 0.11	0.015 ± 0.004	0.41 ± 0.08	2.1 ± 0.4
Томаты “Новичок”	2020	0.25 ± 0.05	0.034 ± 0.006	0.073 ± 0.015	1.9 ± 0.3
	2021	0.35 ± 0.07	0.037 ± 0.007	0.088 ± 0.017	2.1 ± 0.4
	2022	0.32 ± 0.06	0.031 ± 0.006	0.081 ± 0.016	1.9 ± 0.3
	2023	0.21 ± 0.05	0.023 ± 0.004	0.067 ± 0.013	1.7 ± 0.3
ПДК		10.0	0.03	0.5	5.0

и электродов на чистоту выполняли в соответствии с руководством пользователя прибора СТА-1.

Получение вольтамперограмм и обработка результатов измерений выполнялась в программе «СТА», согласно стандартной методике, загруженной из программы. Каждую вольтамперограмму регистрировали пять раз при одних и тех же режимах работы прибора. В ячейки приливали объем добавок аттестованных смесей ионов меди, кадмия, свинца

и цинка в соответствии с таблицей рекомендуемых добавок АС. Регистрируемый аналитический сигнал определяемого элемента после введения добавки АС элемента увеличивался в 1.5–3 раза.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вольтамперометрия – наиболее универсальный, высокочувствительный и экспрессный метод

Таблица 3. Значение среднего коэффициента биологического поглощения

Объект	КБП			
	Цинк	Кадмий	Свинец	Медь
Лук батун “Нежность”	0.21	0.02	0.38	3.3
Морковь “Лосиноостровская”	0.15	0.02	0.32	2.6
Свекла “Египетская плоская”	0.15	0.02	0.21	2.3
Картофель “Адретта”	0.14	0.01	0.36	4.8
Томаты “Новичок”	0.06	0.02	0.06	4.0

определения веществ различной природы, пригодный для анализа биохимических, геохимических, фармацевтических и других объектов. Применение вольтамперометрических методов анализа позволяет определять концентрации веществ порядка 10^{-10} – 10^{-8} моль/дм³ [17].

Одним из основных химических показателей загрязнения является валовое содержание ТМ в почве. Степень загрязнения определяют путем сравнения с фоновым, эталонным содержанием, ПДК или ОДК.

Согласно данным ИВ-измерений (табл. 1) содержание ТМ в почве не превышает фоновые концентрации и ОДК, однако концентрация кадмия близка к предельному значению [18, 19].

За период 2020–2023 г.г. установлено, что в образцах лука батун “Нежность”, моркови “Лосиноостровская”, свекле “Египетская плоская”, томатах “Новичок” содержание кадмия (0.027 ± 0.005 – 0.037 ± 0.007 мг/кг) превышает ПДК. Высокое содержание свинца наблюдается в исследуемых образцах картофеля (0.45 ± 0.09 мг/кг) и лука (0.43 ± 0.08 – 0.53 ± 0.11 мг/кг) (табл. 2). По величине валового накопления в овощной продукции ТМ располагаются в следующий убывающий ряд: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

Интенсивность вовлечения химических элементов из почвы в растения оценивается коэффициентом биологического поглощения (КБП), рассчитываемого по отношению содержания тяжелого металла в золе растения к содержанию тяжелого металла в почве, на которой произрастает данное растение.

Рассчитанные значения КБП (0.011–0.38) цинка, кадмия и свинца свидетельствуют о том, что овощная продукция не накапливает цинк, кадмий и свинец. В табл. 3 приведены средние КБП за 2020–2023 г.г. Содержание меди в почве не превышает ОДК, однако высокое значение КБП подтверждает ее активное поглощение и накопление, что связано с ролью меди как микроэлемента, необходимого для жизнедеятельности растений.

Таким образом, содержание тяжелых металлов в почве не превышает фоновые концентрации

и ОДК. Содержание кадмия превышено и близко к ПДК во всех образцах овощной продукции, кроме картофеля. Высокое содержание свинца установлено в образцах лука батун “Нежность” и картофеля “Адретта”. Овощная продукция не накапливает цинк, кадмий и свинец. Значение КБП свидетельствует об активном поглощении и накоплении растениями меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chernikova N., Fedorenko A., Beschepnikov V. et al. // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. V. 862. № 012050. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/862/1/012050>
2. Shute T., Macfie S.M. // Sci. of the Total Environment. 2006. V. 371(1–3). P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.07.034>
3. Zhu Y., Yu H., Wang J. et al. // J. Agric. Food Chem. 2007. V. 55(3). P. 1045. <https://doi.org/10.1021/jf062971p>
4. Prommi T., Payakka A. // Pol. J. Environ. Stud. 2018. Vol. 27. № 5. P. 2237. <https://doi.org/10.15244/pjoes/78627>
5. Staden J.F., Matoetoe M.C. // Anal. Chim. Acta. 2000. V. 411(1–2). P. 201. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)00785-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)00785-6)
6. Palisoc S.T., Estioko L.C.D., Natividad M.T. // Mater. Res. Express. 2018. V. 5(8). № 085035. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad43a>
7. Атанасян Т.К., Муравьева С.А., Стрючкова А.В. и др. // Социально-экологические технологии. 2019. Т. 9. № 4. P. 502. <https://doi.org/10.31862/2500-2961-2019-9-4-502-515>
8. Лейтес Е.А., Меренкова М.Е. // От химии к технологии шаг за шагом. 2023. Т. 4. Вып. 2. С. 35–43.
9. Sawan S., Maalouf R.; Errachid A. et al. // Trends Anal. Chem. 2020. V. 131. № 116014. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116014>
10. Rajendrachari S., Kenchappa Somashekarappa K., Peramenahalli Chikkegouda S. et al. Frontiers in Voltammetry. IntechOpen., 2023. P. 112. <https://doi.org/10.5772/intechopen.102271>

11. *Melucci D., Locatelli M., Locatelli C.* // *Food Chem. Toxicol.* 2013. V. 62. P. 901.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.10.029>
12. *Tesfaye E., Singh Chandravanshi B., Negash N. et al.* // *RSC Adv.* 2022. V. 12. P. 35367.
<https://doi.org/10.1039/D2RA06941E>
13. ГОСТ 17.4.4.02–2017. Межгосударственный стандарт. Почвы: методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа; введен 2019–01–01. М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М.: Стандартинформ, 2017. – 12 с.
14. ГОСТ 34668–2020. Продукция пищевая. Методы отбора и подготовка образцов (проб) для определения показателей безопасности; введен 2020–01–07. М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М.: Стандартинформ, 2016. – 37 с.
15. МУ 08-47/203 Почва. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, никеля, кобальта, железа, мышьяка, селена и ртути методом инверсионной вольтамперометрии. Томск: Томский политехнический университет, 2009.
16. ГОСТ 33824–2016. Государственный стандарт РФ. Продукты пищевые и продовольственное сырье: инверсионно-вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди, цинка); введен 2017–06–01. М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М.: Стандартинформ, 2016. – 26 с.
17. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 2: Учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / [Н.В. Алов и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – 5-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 416 с.
18. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 10 с.
19. *Бородина Н.А.* // *Международ. журн. гуманитарных и естественных наук.* 2022. Биологические науки. Т. 1–1 (64). С. 6.