

Ю.Ю. Дубинина, Г.Г. Дульцева

## Изучение образования металлосодержащего аэрозоля при окислении выделяемых растениями металлоорганических газообразных веществ

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск*

Поступила в редакцию 27.01.2003 г.

Методами масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии было исследовано содержание кадмия и цинка в летучих выделениях декоративных растений рода *Violaceae*, выращенных на почвах с различным уровнем концентрации этих металлов. Растения помещали в цилиндрический проточный реактор, через который продували воздух. Присутствующие в выделениях растений органические компоненты определяли с помощью метода ВЭЖХ. Была изучена динамика окисления выделяемых растениями металлоорганических соединений кислородом воздуха на свету и в темноте. Показано, что при освещении концентрация кадмия в газообразных выделениях фиалки с увеличением расстояния от растения уменьшается, одновременно с этим возрастает количество кадмия, перешедшего в аэрозольную фазу.

Известно, что биологические объекты участвуют в биогеохимических циклах миграции химических элементов. В частности, растения способны аккумулировать металлы из почвы в ткани и выделять в окружающую среду летучие газообразные соединения, содержащие металлы [1]. При этом наблюдаются так называемые «ореолы атмосферной дисперсии». Например, было показано, что в ореоле у хвойных деревьев присутствуют металлы: Na, Li, Mo, Ni, Sn, Cd, Cu, Zn, Bi и др. Выделение металлов сопровождается выделением веществ терпеновой природы — изопрена, пинена, мирцена. Было высказано предположение, что существование ореолов объясняется образованием летучих комплексов металлов с такими терпенами. Имея в виду высокую токсичность тяжелых металлов, необходимо исследовать возможность их попадания из растений в субмикронную аэрозольную фракцию.

В наших исследованиях поступления и накопления кадмия и цинка в травянистых растениях было показано, что в биомассе накапливаются довольно высокие концентрации этих металлов. Кроме того, было обнаружено, что растения семейства фиалок, растущие на почве с повышенным содержанием кадмия и цинка, выделяют в атмосферу летучие кадмий- и цинкорганические соединения. Для выяснения природы этих соединений и их свойств было предпринято настоящее исследование.

### Экспериментальная часть

Исследование проводилось с декоративными видами растений семейства *Violaceae*. Растения выращивались на почвах, в которые были внесены различные количества кадмия (почва 1), цинка (почва 2) и смеси кадмия с цинком (почва 3) в виде нитратов.

Растения помещались в цилиндрические кварцевые реакторы длиной 1,6 м. Через реакторы пропускали газ-носитель с объемной скоростью 0,1 л/мин. В качестве газа-носителя использовали смесь азота с кислородом (70 и 30% соответственно) — искусственный воздух, а также чистый азот из баллона.

Для освещения растений в реакторе использовали люминесцентные лампы, а при исследовании зависимости скорости окисления от длины волны света — ртутные лампы среднего давления ДРШ-250.

Для изучения состава веществ, выделяемых растениями в газовую фазу, и для оценки количества металлов в выделениях растений проводился отбор проб тремя способами. Первый способ — отбор в поглощательные приборы, заполненные различными органическими растворителями. Так определяли суммарное содержание металлов  $Me_{gas} + Me_{aerosol}$  в выделениях растений. Второй способ — отбор на аэрозольные фильтры АФА-ХА для оценки количества кадмия и цинка, перешедшего в аэрозольную фазу ( $Me_{aerosol}$ ). После аэрозольного фильтра освобожденная от аэрозольных частиц анализируемая газовая фаза поступала в поглощательный прибор для измерения концентрации металлосодержащих соединений в газовой фазе ( $Me_{gas}$ ) — третий способ.

Количество металлов в пробах (растворы и аэрозольные фильтры) определяли при помощи масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Для анализа использовали прибор ELEMENT фирмы FINNIGAN MAT (Germany) — масс-спектрометр высокого разрешения (300). Содержание Cd в исследуемых образцах рассчитывали полуквантитативным методом, основанным на линейной градуировке прибора с использованием многоэлементного стандартного раствора с концентрацией Cd 1 нг/г. Предел обнаружения Cd, оцененный

по вариации фона контрольного опыта, составляет 0,03 нг/г [2].

Вещественный состав образцов исследовали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Милихром-1 с колонкой, заполненной сорбентом LiChrosorb. Объем пробы, вводимой в хроматограф, составлял 10 – 30 мкл. Элюирование проводили смесью ацетонитрила и воды (3:1), предварительно продутой гелием в течение 20 мин для удаления растворенного воздуха, чтобы при хроматографировании не образовывались пузырьки воздуха, мешающие измерению оптической плотности. Детектирование осуществляли при помощи УФ-детектора по поглощению на длине волны 290 нм. В отдельных опытах при записи хроматограмм длину волны детектора сканировали от 290 до 360 нм для получения более полной информации о спектрах поглощения присутствующих в пробе соединений.

Идентификацию соединений проводили при помощи «свидетелей» – специально синтезированных веществ, добавляемых в пробу перед хроматографированием.

При помощи методов полумикроанализа определяли присутствие кратных С=С-связей, гидроксильных и сульфгидрильных групп. О присутствии карбонильных групп судили по образованию гидразонов при связывании С=О-групп с 2,4-динитрофенилгидразином; образующиеся гидразоны детектировали хроматографически на длине волны 355 нм [3].

## Результаты

Показано, что фиалки, растущие на почвах 2 и 3, выделяют летучие органические соединения с неопредельными связями, содержащие цинк; на этом фоне кадмийсодержащие соединения не регистрируются. На почве 1 растения выделяют кадмийорганические соединения, легко детектируемые при помощи жидкостной хроматографии. Были выделены фракции, содержащие кадмийорганические соединения; присутствие в них кадмия было доказано при помощи масс-спектрометрии.

В условиях проточного реактора время реакции увеличивается с увеличением расстояния от растения до точки отбора пробы. Поэтому можно, меняя положение точки пробоотбора вдоль реактора, получить картину процесса трансформации газообразных металлосодержащих веществ в реакторе. Были исследованы концентрации металлов в аэрозольной фазе (оседающей на фильтрах) и в газе (прошедшем через фильтр в поглотительный раствор). В качестве фона использовался точно такой же реактор в тех же условиях (состав газа, скорость потока, наличие освещения), в котором стоял горшок с землей, содержащей такую же концентрацию металла, но без растения. Было обнаружено, что в газовой фазе металлоорганические соединения присутствуют только в реакторе с растением. В «фоновом» реакторе при подсыхании земли обнаруживалось небольшое количество аэрозольных

частиц, по-видимому, почвенного происхождения, которое уменьшалось практически до пределов обнаружения при увлажнении земли. Поэтому при проведении опытов землю поддерживали во влажном состоянии.

Образование металлоорганического вещества в реакторе с растением происходит как в темноте, так и на свету. Однако переход металла из газовой фазы в аэрозольную осуществляется только при освещении: по мере удаления точки пробоотбора от растения наблюдаются увеличение содержания металла в аэрозольной фазе и соответственно уменьшение концентрации газообразных металлоорганических соединений. При затемнении растений в реакторе содержание кадмия и цинка на фильтрах остается очень малым и практически не меняется по мере удаления от растения; в газовой фазе содержание металлов меняется незначительно. Таким образом, для образования аэрозоля необходим свет. При использовании стеклянных светофильтров оказалось, что пороговая длина волны составляет примерно 450 нм. Облучение светом с длиной волны более 450 нм приводит к появлению очень малого количества аэрозоля: около 3–5% от количества, наблюдаемого при облучении светом с более короткой длиной волны.

Показано, что в присутствии цинка окисление происходит довольно медленно, степень превращения газообразного цинксодержащего соединения за время прохождения реактора не превышает 12–14%. При этом образуются аэрозольные частицы, содержащие металл. При помощи жидкостной хроматографии показано, что в аэрозольной фазе цинк связан с органическими соединениями, содержащими карбонильные группы, двойные С=С-связи, а также гидроксильные группы.

В присутствии кадмия образование аэрозольной фазы также наблюдалось только при наличии кислорода и при освещении. Скорость окисления газообразных соединений Cd была в 7–8 раз больше, чем скорость окисления цинка. Но поскольку общее количество кадмия в почве и растениях примерно на два порядка меньше, чем цинка, то для накопления достаточного количества вещества соответственно приходилось увеличивать время пробоотбора. Несмотря на это, для кадмия не удалось идентифицировать функциональные группы, присутствующие в молекулах его органического спутника, потому что в процессе хроматографирования происходило образование ассоциатов, затрудняющее анализ. Количество кадмия в образцах в зависимости от расстояния до растения показано в таблице.

**Количество Cd в газе и в аэрозоле (выраженное в условных единицах интенсивности сигналов масс-спектра) в зависимости от расстояния до растения**

Кадмий	Расстояние, см				
	1	40	80	120	160
В газе	$3,8 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^6$	$7,4 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$
В аэрозоле	$1,8 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^6$

Как видно из таблицы, концентрация кадмия в газообразных выделениях фиалки с возрастанием расстояния точки отбора пробы от растения уменьшается. Одновременно с этим возрастает количество кадмия, который оседает на аэрозольном фильтре. Вероятнее всего, происходят окисление кислородом газообразных выделений фиалки и преобразование их в аэрозольные частицы.

Для получения количественных характеристик процесса необходимы дополнительные измерения при видоизменении экспериментальной процедуры, что мы планируем сделать в дальнейшем.

### Выводы

1. Показано, что в условиях повышенного содержания металлов — кадмия и цинка — в почве растущее на этой почве растение (фиалка) выделяет эти металлы в виде газообразных металлоорганических соединений.

*Yu.Yu. Dubinina, G.G. Dultseva. Investigation of the production of metal-containing aerosol at oxidation of organometallic gaseous substances released by plants.*

The methods of mass-spectrometry and liquid chromatography were used to study the content of cadmium and zinc in volatile discharges of *Violaceae* grown on soils with different concentration of these metals. The plants were placed in a flow reactor, through which air was blown. Organic components present in plant discharges were determined by the HPLC method. The dynamics of oxidation of discharged organometallic compounds by air was studied on light and in the dark. It was shown that at illumination the cadmium concentration in the gaseous discharges of a violet decreases as the distance from the plant increases, while the amount of cadmium transformed into the aerosol phase increases.

2. Металлоорганические газообразные соединения, выделяемые фиалкой, окисляются кислородом воздуха на свету с образованием аэрозольных частиц.

3. Без кислорода и в отсутствие освещения преобразования газообразных выделений в аэрозоль не происходит.

Работа поддержана грантом РФФИ № 02-05-64816а.

1. Паничев Н.А. Источники, формы существования и методы определения металлов в атмосфере // Проблемы физики атмосферы. Вып. 20. Физика и химия атмосферных аэрозолей / Под ред. Л.С. Ивлева. СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 1997. С. 81–96.
2. Дубинина Ю.Ю., Палесский С.В., Дульцева Г.Г., Скубневская Г.И. Изучение химической природы защитной реакции растений на избыточное содержание кадмия в почве // Экол. химия. 2003. Т. 12. № 1. С. 41–46.
3. Скубневская Г.И., Дульцева Г.Г. Формальдегид в воздухе Новосибирского академгородка // Ж. экол. химии. 1994. № 3. С. 29–34.