МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

"Кемеровский государственный университет"

Биологический факультет

Направление Экология и природопользование

**Выпускная квалификационная работа**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИМЕРЕ ШИПОВНИКА**

**Бурак Александр Васильевич**

Научный руководитель:

Старший преподаватель кафедры аналитической химии П.Д. Халфина

Руководитель направления 022000.62 Экология и природопользование

к. б. н., доцент С.Л. Лузянин

Председатель ГАК, д. б. н., профессор

А.С. Бабенко

**КЕМЕРОВО 2014**

***Оглавление***

Введение

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Загрязнение окружающей среды

1.1 Тяжелые металлы и их вредное воздействие на организм человека

1.1.1 Свинец

1.2.2 Кадмий

Глава 2. Методы и материалы исследования

2.1 Характеристика объекта исследования

2.1.1 Фармакологические свойства и применение

2.1.2 Распространение и экология

2.2 Методика определения тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии

2.2.1 Майский шиповник

Глава 3. Материал и методы исследований

3.1 Исходные вещества и реактивы

3.2 Приборы и материалы

3.2.1 Методика приготовления растворов

3.2.2 Анализатор ТА - 1

3.2.3 Электроды, применяемые в анализе и их подготовка к работе

3.3 Подготовка проб к анализу

3.4 Методика определения тяжелых металлов при совместном присутствии

3.5 Методика обработки результатов

Глава 4. результаты исследований

4.1 Объекты исследования

4.2 Определение тяжелых металлов на РПЭ

4.3 Анализ шиповника на содержание тяжелых металлов

4.4 Определение тяжелых металлом в настое шиповника

4.5 Поступления тяжелых металлов в растения из почвы

Выводы

***Введение***

К тяжелым металлам относятся более 40 химических элементов периодической системы Д.И. Менделеева, масса атомов которых составляет свыше 50 атомных единиц.

Эта группа элементов активно участвует в биологических процессах, входя в состав многих ферментов. Группа "тяжелых металлов" во многом совпадает с понятием "микроэлементы". Отсюда свинец, цинк, кадмий, ртуть, молибден, хром, марганец, никель, олово, кобальт, титан, медь, ванадий являются тяжелыми металлами.

Тяжелые металлы, попадая в наш организм, остаются там навсегда, и вывести их очень не просто. Достигая определенной концентрации в организме, они начинают свое губительное воздействие, вызывают отравления, мутации. Кроме того, отравляя организм человека, они еще и чисто механически засоряют его - ионы тяжелых металлов оседают на стенках тончайших систем организма и засоряют почечные каналы, каналы печени, таким образом, снижая фильтрационную способность этих органов

Часть техногенных выбросов, поступающих в природную среду в виде тонких аэрозолей, переносится на значительные расстояния и вызывает глобальное загрязнение. Другая часть поступает в бессточные водоемы, где тяжелые металлы накапливаются и становятся источником вторичного загрязнения, т.е. образования опасных загрязнений в ходе физико-химических процессов, идущих непосредственно в среде (Ильин, 1991).

Тяжелые металлы накапливаются в почве, особенно в верхних гумусовых горизонтах, и медленно удаляются при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии и дефляции. В гумусовой части почвы происходит первичная трансформация попавших в нее соединений.

Тяжелые металлы обладают высокой способностью к многообразным химическим, физико-химическим и биологическим реакциям. Многие из них имеют переменную валентность и участвуют в окислительно-восстановительных процессах. Тяжелые металлы и их соединения, как и другие химические соединения, способны перемещаться и перераспределяться в средах жизни, т.е. мигрировать. Миграция соединений тяжелых металлов происходит в значительной степени в виде органо-минеральной составляющей. Часть органических соединений, с которыми связываются металлы, представлена продуктами микробиологической деятельности (Фоминцева, 1997).

Ртуть, свинец, кадмий входят в общий перечень наиболее важных загрязняющих веществ окружающей среды, согласованный странами, входящими в ООН.

**Цель:** определение тяжелых металлов в лекарственных растениях на примере шиповника.

**Задачи:**

1. проанализировать пути попадания тяжелых металлов в лекарственные растения и организм человека.

. дать заключение по выявленному воздействию тяжелых металлов на лекарственные растения и организм человека.

освоить методику определения тяжелых металлов в лекарственных растениях.

лекарственное растение шиповник почва

# ***Глава 1. Литературный обзор***

# ***.1 Загрязнение окружающей среды***

Под загрязнением окружающей среды понимают нежелательные изменения физических, физико-химических и биологических характеристик воздуха, почв, вод, которые могут неблагоприятно влиять на жизнь человека, необходимых ему растений, животных и культурное достояние, истощать или портить его сырьевые ресурсы. Эти негативные изменения являются результатом деятельности человека. Они прерывают или нарушают процессы обмена и круговорота веществ, их ассимиляцию, распределение энергии, в результате меняются свойства окружающей среды, условия существования организмов, снижается продуктивность или же разрушаются экосистемы. Прямо или косвенно такие преобразования влияют на человека через биологические ресурсы, воды и продукты (Бабич, 1990).

Основные источники загрязнений антропогенного происхождения:

а) тепловые электростанции (27 %),

б) предприятия черной (24 %) и цветной (10,5 %) металлургии,

в) нефтехимической промышленности (15,5 %),

г) строительных материалов (8,1 %), химической промышленности (1,3 %),

д) автотранспорта (13,3 %).

Типы загрязнений и вредных воздействий: физические загрязнения, радиоактивные элементы, нагрев или тепловое загрязнение, шумы; биологические загрязнения - микробиологическое отравление дыхательных и пищевых путей (бактерии, вирусы), изменение биоценозов вследствие внедрения чужеродных растений или животных; химические загрязнения - газообразные производные углерода и жидкие углеводороды, моющие средства, пластмассы, пестициды, производные серы, тяжелые металлы, фтористые соединения, аэрозоли и др.; эстетический вред - нарушение ландшафтов, примечательных мест малопривлекательными постройками и др. Кроме того, выделяют группы загрязняющих факторов: материальные, включающие механические (аэрозоли, твердые тела и частицы в воде и почве), химические (разнообразные газообразные, жидкие и твердые химические соединения), биологические загрязнения, энергетические (физические) загрязнения - энергия тепловая, механическая (вибрация, шум, ультразвук), световая, электромагнитные поля, ионизирующие излучения (Бабич, 1984).

Загрязнители бывают:

а) стойкие неразлагающиеся (например, соли ртути, фенольные соединения с длинной цепью, ДДТ, алюминиевые банки и др.), не существует природных процессов, разлагающих эти загрязнители с той же скоростью, с какой они вводятся в экосистемы;

б) неустойчивые (бытовые сточные воды, избыток нитратов и др.), разрушающиеся под воздействием биологических процессов.

Атмосферное загрязнение - присутствие в воздухе различных газов, паров, частиц твердых и жидких веществ, включая и радиоактивные, отрицательно влияющих на живые организмы, ухудшающих условия жизни человека и наносящих ему материальный ущерб.

В атмосферу Земли за год выбрасывается, млн. т: оксида углерода 200, диоксида углерода более 20, диоксида серы 200, оксидов азота 53, пыли более 250, золы 120, углеводородов более 50, фреонов 1, свинца 0,4 и т.д.

О загрязнении окружающей человека природной среды вредными веществами сейчас знают почти все (Покатилов, 1989). Средства массовой информации - печать, радио и телевидение - пытаются формировать такие знания у различных групп населения. Очевидно, что представить хороший обзор того, как, чем и в каких количествах загрязняется наш большой общий дом - биосфера - практически невозможно. К настоящему времени человечество ввело в биосферу более 4 миллионов ксенобиотиков (чужеродных для нее антропогенных веществ) и продолжает вводить по 6 тысяч веществ ежедневно. Понятно, что удельный вес, доля различных вредных веществ в загрязнении окружающей среды не являются одинаковыми. Г.В. Новиков и А.Я. Дударев (1978), например, в своей работе об охране окружающей среды современного города привели следующие данные Баттелевского института о "вкладе" отдельных веществ в загрязнение окружающей среды в 1970 и 1971 гг. В 1971 г. первое место в этом списке заняли тяжелые металлы Выделение их в окружающую среду происходит в основном при сжигании минерального топлива. В золе угля и нефти обнаружены практически все металлы. В каменноугольной золе, например, по данным Л.Г. Бондарева (1984), установлено наличие 70 элементов. В 1 т в среднем содержится по 200 г цинка и олова, 300 г кобальта, 400 г урана, по 500 г германия и мышьяка. Максимальное содержание стронция, ванадия, цинка и германия может достигать 10 кг на 1 т. Зола нефти содержит много ванадия, ртути, молибдена и никеля. В золе торфа содержится уран, кобальт, медь, никель, цинк, свинец. Так, Л.Г. Бондарев (1984), учитывая современные масштабы использования ископаемого топлива, приходит к следующему выводу: не металлургическое производство, а сжигание угля представляет собой главный источник поступления многих металлов в окружающую среду. Например, при ежегодном сжигании 2,4 млрд т каменного и 0,9 млрд т бурого угля вместе с золой рассеивается 200 тыс. т мышьяка и 224 тыс. т урана, тогда как мировое производство этих двух металлов составляет 40 и 30 тыс. т в год соответственно (Бабич, 1984.).

Техногенное рассеивание при сжигании угля таких металлов, как кобальт, молибден, уран и некоторые другие, началось задолго до того, как стали использоваться сами элементы.

Хорошо известно, что многие из названных металлов и десятки других микроэлементов находятся в живом веществе планеты и являются совершенно необходимыми для нормального функционирования организмов. Многие из таких веществ при их избыточном количестве в организме оказываются ядами, начинают быть опасными для здоровья. Так, например, непосредственное отношение к заболеванию раком имеют: мышьяк (рак легкого), свинец (рак почек, желудка, кишечника), никель (полость рта, толстого кишечника), кадмий (практически все формы рака) (Измерова, 1983)

Л.Г. Бондарев (1984), приводит тревожные данные шведского исследователя М. Пискатора о том, что разница между содержанием этого вещества в организме современных подростков и критической величиной, когда придется считаться с нарушениями функции почек, болезнями легких и костей, оказывается очень малой. Особенно у курильщиков. Табак во время своего роста очень активно и в больших количествах аккумулирует кадмий: его концентрация в сухих листьях в тысячи раз выше средних значений для биомассы наземной растительности. Поэтому с каждой затяжкой дымом вместе с такими вредными веществами, как никотин и окись углерода, в организм поступает и кадмий. В одной сигарете содержится от 1,2 до 2,5 мкг этого яда. Мировое производство табака, по данным Л.Г. Бондарева, составляет примерно 5,7 млн т в год. Одна сигарета содержит около 1 г табака. Следовательно, при выкуривании всех сигарет, папирос и трубок в мире в окружающую среду выделяется от 5,7 до 11,4 т кадмия, попадая не только в легкие курильщиков, но и в легкие некурящих людей.

Заканчивая краткую справку о кадмии, необходимо отметить еще и то, что это вещество повышает кровяное давление. Относительно большее количество кровоизлияний в мозг в Японии, по сравнению с другими странами, закономерно связывают, в том числе и с кадмиевым загрязнением, которое в Стране восходящего солнца является очень высоким.

Формула "все хорошо в меру" подтверждается и тем, что не только избыточное количество, но и недостаток названных выше веществ (и других, разумеется) не менее опасен и вреден для здоровья человека. Есть, данные о том, что недостаток молибдена, марганца, меди и магния также может способствовать развитию злокачественных новообразований.

Примеров насыщения окружающей человека среды тяжелыми металлами и микроэлементами накопилось очень много. Значительное их число приведено в монографии Л.Г. Бондарева. Еще больше данных о вредном действии тяжелых металлов, и не только для человека, содержится в третьем томе седьмого издания справочника "Вредные вещества в промышленности" (1977). Эти примеры имели цель показать масштабы металлического давления на биосферу и возможность неблагоприятных следствий этого процесса для здоровья людей (Ильин, 1991).

# ***.1 Тяжелые металлы и их вредное воздействие на организм человека***

# ***.1.1 Свинец***

В настоящее время свинец занимает первое место среди причин промышленных отравлений. Это вызвано широким применением его в различных отраслях промышленности. Воздействию свинца подвергаются рабочие, добывающие свинцовую руду, на свинцово-плавильных заводах, в производстве аккумуляторов, при пайке, в типографиях, при изготовлении хрустального стекла или керамических изделий, этилированного бензина, свинцовых красок и др. Загрязнение свинцом атмосферного воздуха, почвы и воды в окрестности таких производств, а также вблизи крупных автомобильных дорог создает угрозу поражения свинцом населения, проживающего в этих районах, и прежде всего детей, которые более чувствительны к воздействию тяжелых металлов (Мельников, 1977).

Отравление свинцом (сатурнизм) - представляет собой пример наиболее частого заболевания, обусловленного воздействием окружающей среды. В большинстве случаев речь идет о поглощении малых доз и накопление их в организме, пока его концентрация не достигнет критического уровня необходимого для токсического проявления. Острые свинцовые отравления встречаются редко. Их симптомы - слюнотечение, рвота, кишечные колики, острая форма отказа почек, поражение мозга. В тяжёлых случаях - смерть через несколько дней.

Ранние симптомы отравления свинцом проявляются в виде повышенной возбудимости, депрессии и раздражительности. При отравлении органическими соединениями свинца его повышенное содержание обнаруживают в крови (Фоминцева, 1997).

Существует острая и хроническая форма болезни. Острая форма возникает при попадании значительных его доз через желудочно - кишечный тракт или при вдыхании паров свинца, или при распылении свинцовых красок. Хроническое отравление наиболее часто возникает у детей, лижущих поверхность предметов, окрашенных свинцовой краской. Дети в отличие от взрослых гораздо легче абсорбируют свинец. Хроническое отравление может развиваться при использовании плохо обожженной керамической посуды, покрытой эмалью, содержащей свинец, при употреблении зараженной воды, особенно в старых домах, где канализационные трубы содержат свинец. Проблема хронической интоксикации связана также с наличием паров свинца при применении тетраэтилсвинца при ожогах в качестве анти шокового препарата.

Выбросы газа отравляют не только атмосферу, но почву, и воду, и продукты питания. Попадая оральным путем, свинец абсорбируется в кишечнике и достигает печени, откуда с желчью вновь попадает в 12-ти перстную кишку. Одна часть свинца абсорбируется, другая удаляется с испражнениями. Если свинец попадает через дыхательные пути, он быстро достигает кровотока и тогда его действие максимально. Из крови свинец экскретируется почками, часть его депонируется в костях. Свинец ингибирует действие многих энзимов, а также инкорпорацию железа в организме, в результате чего в моче резко увеличивается количество свободного протопорфирина.

Органами - мишенями при отравлении свинцом являются кроветворная и нервная системы, почки. Менее значительный ущерб сатурнизм наносит желудочно-кишечному тракту. Один из основных признаков болезни - анемия, возникающая в результате усиленного гемолиза. На уровне нервной системы отмечается поражение головного мозга и периферических нервов. Сатурнизм - обусловленная энцефалопатия чаще наблюдается у детей, реже - у взрослых. В головном мозге выражен диффузный отек серого и белого вещества в сочетании с дистрофическими изменениями кортикальных и ганглионарных нейронов, демиэлинизация белого вещества. В капиллярах и артериолах отмечается пролиферация эндотелиоцитов. Мозговые поражения клинически сопровождаются конвульсиями и бредом, иногда приводят к сонливости и коме. Из периферических нервов чаще всего поражаются наиболее "активные" двигательные нервы мышц. Морфологически наблюдается их демиэлинизация с последующим повреждением осевых цилиндров. Тяжелее всего страдают мышцы - разгибатели кисти, которая приобретает вид "рогов оленя". Паралич m. peroneus приводит к положению "согнутой ноги" (Измерова, 1983).

При хроническом сатурнизме характерно появление кислотоустойчивых внутриядерных включений в эпителиальных клетках проксимальных канальцах нефрона. Эти включения содержат магний, кальций, свинец и протеины. Каково бы ни было их происхождение, выявление этих включений является важным морфологическим признаком сатурнизма. У некоторых больных может наблюдаться развитие хронического трубило интерстициального нефрита и хронической почечной недостаточности.

Интоксикация свинцом может быть, по большей части предупреждена, особенно у детей. Законы запрещают использовать краски на основе свинца, равно как и его присутствие в них. Соблюдение этих законов может хоть частично решить проблему этих "тихих эпидемий". Свинец является металлом, оказывающим хорошо известное нейротоксическое воздействие. Нарушение процесса развития нервной системы детей является наиболее важным воздействием свинца. Эти нарушения могут объясняться его воздействием на эмбрионы, а также в период грудного вскармливания и в раннем детском возрасте (Фоминцева, 1997).

Свинец накапливается в скелете, и его поступление из костей в период беременности и грудного кормления вызывает воздействие на эмбрионы и детей, вскармливаемых грудью. В этой связи важное значение имеет воздействие свинца на организм женщин до беременности.

В последние десятилетия во многих районах отмечено значительное сокращение уровней Pb - B, главным образом, в результате постепенного прекращения использования этилированного бензина, а также в связи с уменьшением воздействия других источников. Существующий в настоящее время самый низкий средний уровень Pb - B в ряде европейских стран составляет около 20 мкг/л, однако в отношении многих районов Европы отсутствует надежная информация об уровнях Pb - B.

Относительный вклад источников зависит от местных условий. Пища является доминирующим источником поступления свинца в организм человека во всех группах населения. Важным источником поступления свинца в организм младенцев и детей младшего возраста может быть также попадание в организм через их руки пищи, содержащей частицы загрязненной почвы, пыли и свинцовой краски. При использовании водопроводных систем со свинцовыми трубами поступление свинца в организм через питьевую воду может быть также важным источником, в особенности для детей. Воздействие свинца в результате вдыхания может быть также значительным в тех случаях, когда концентрации свинца в окружающем воздухе являются высокими (Смоляр, 1991).

В последние десятилетия концентрации свинца в окружающем воздухе сократились: в период 1990-2003 годов уровни содержания свинца в воздухе сократились на 50-70 % в Европе. Аналогичным образом сократились уровни атмосферного осаждения.

Ежегодные объемы поступления свинца в верхние слои почвы в результате ТЗВБР и в связи с использованием минеральных и органических удобрений имеют практически одинаковый порядок величины и изменяются между странами, а также в зависимости от объема сельскохозяйственной деятельности. Это поступление является относительно небольшим в сравнении с уже накопленными запасами свинца, поступающими из природных источников и в результате ресуспендирования (Новиков, 1976). Однако ТЗВБР может в значительной степени повышать содержание свинца в сельскохозяйственных культурах в результате непосредственного осаждения. Хотя объемы его поглощения через корни растений являются относительно небольшими, в долгосрочной перспективе особую озабоченность вызывает рост концентраций свинца в почве, которому следует препятствовать ввиду возможной опасности воздействия низких концентраций свинца на здоровье человека. Поэтому объемы атмосферных выбросов свинца следует поддерживать на максимально возможном низком уровне (Ковальский, 1974).

Содержание свинца в магматических породах позволяет отнести его к категории редких металлов. Он концентрируется в сульфидных породах, которые встречаются во многих местах в мире. Свинец легко выделить путем выплавки из руды. В природном состоянии он обнаруживается в основном в виде галенита (Рb S).

Свинец, содержащийся в земной коре, может вымываться под воздействием атмосферных процессов, переходя постепенно в океаны. Ионы Рb 2+ довольно нестабильны, и содержание свинца в ионной форме составляет всего 10-8 %. Однако он накапливается в океанских осадках в виде сульфитов или сульфатов. В пресной воде содержание свинца гораздо выше и может достигать 2 \* 10-6 %, а в почве примерно такое же количество, что и в земной коре (1,5 \* 10-3 %) из-за нестабильности этого элемента в геохимическом цикле (Досон, 1991.).

Свинцовые руды содержат 2-20 % свинца. Концентрат, получаемый флотационным способом, содержит 60-80 % Рb. Его нагревают для удаления серы и выплавляют свинец. Такие первичные процессы крупномасштабны. Если же для получения свинца используют отходы, процессы выплавки называют вторичными. Ежегодное мировое потребление свинца составляет более 3 млн. т, из них 40 % используют для производства аккумуляторных батарей,20 % - для производства алкила свинца - присадки к бензину, 12 % применяют в строительстве, 28 % для других целей (Хустенко, 1996).

Ежегодно в мире в результате воздействия атмосферных процессов мигрирует около 180 тыс. т свинца. При добыче и переработке свинцовых руд теряется более 20 % свинца. Даже на этих стадиях выделение свинца в среду обитания равно его количеству, попадающему в окружающую среду в результате воздействия на магматические породы атмосферных процессов.

Наиболее серьезным источником загрязнения среды обитания организмов свинцом являются выхлопы автомобильных двигателей. Антидетонатор тетра метил - или тетраэтилсвинеп - прибавляют к большинству бензинов, начиная с 1923 г., в количестве около 80 мг/л. При движении автомобиля от 25-75 % этого свинца в зависимости от условий движения выбрасывается в атмосферу. Основная его масса осаждается на землю, но и в воздухе остается заметная ее часть.

Свинцовая пыль не только покрывает обочины шоссейных дорог и почву внутри и вокруг промышленных городов, она найдена и во льду Северной Гренландии, причем в 1756 г. содержание свинца во льду составляло 20 мкг/т, в 1860 г. уже 50 мкг/т, а в 1965 г. - 210 мкг/т (Мельников, 1977).

Активными источниками загрязнения свинцом являются электростанции и бытовые печи, работающие на угле. Источниками загрязнения свинцом в быту могут быть глиняная посуда, покрытая глазурью; свинец, содержащийся в красящих пигментах.

Свинец не является жизненно необходимым элементом. Он токсичен и относится к I классу опасности. Неорганические его соединения нарушают обмен веществ и являются ингибиторами ферментов (подобно большинству тяжелых металлов). Одним из наиболее коварных последствий действия неорганических соединений свинца считается его способность заменять кальций в костях и быть постоянным источником отравления в течение длительного времени. Биологический период полураспада свинца в костях - около 10 лет. Количество свинца, накопленного в костях, с возрастом увеличивается, и в 30 - 40 лет у лиц, по роду занятий не связанных с загрязнением свинца, составляет 80 - 200 мг.

Органические соединение свинца считаются ещё более токсичными, чем неорганические.

Вдыхаемая пыль примерно на 30-35 % задерживается в легких, значительная доля её всасывается потоком крови. Всасывания в желудочно-кишечном тракте составляют в целом 5-10 %, у детей - 50 %. Дефицит кальция и витамина D усиливает всасывание свинца.

Вследствие глобального загрязнения окружающей среды свинцом он стал вездесущим компонентом любой пищи и кормов. Растительные продукты в целом содержат больше свинца, чем животные.

# ***1.2.2 Кадмий***

Кадмий, цинк и медь являются наиболее важными металлами при изучении проблемы загрязнений, так они широко распространены в мире и обладают токсичными свойствами. Кадмий и цинк (так же как свинец и ртуть) обнаружены в основном в сульфидных осадках. В результате атмосферных процессов эти элементы легко попадают в океаны. В почвах содержится приблизительно 4,5\*10-4 %. Растительность содержит различное количество обоих элементов, но содержание цинка в золе растений относительно высоко - 0,14, так как этот элемент играет существенную роль в питании растений.

Около 1 млн. кг кадмия попадает в атмосферу ежегодно в результате деятельности заводов по его выплавке, что составляет около 45 % общего загрязнения этим элементом.52 % загрязнений попадают в результате сжигания или переработки изделий, содержащих кадмий. Кадмий обладает относительно высокой летучестью, поэтому он легко проникает в атмосферу.

Попадание кадмия в природные воды происходит в результате применения его в гальванических процессах и техники. Наиболее серьёзные источники загрязнения воды цинком - заводы по выплавке цинка и гальванические производства (Пономарев, 1982).

Потенциальным источником загрязнением кадмием являются удобрения. При этом кадмий внедряется в растения, употребляемые человеком в пищу, и в конце цепочки переходят в организм человека. Кадмий и цинк легко проникают в морскую воду и океан через сеть поверхностных и грунтовых вод.

Кадмий накапливается в определённых органах животных. Кадмий и его соединения относятся к I классу опасности. Он проникает в человеческий организм в течение продолжительного периода. Вдыхание воздуха в течение 8 часов при концентрации кадмия 5 мг/м3 может привести к смерти.

При хроническом отравлении кадмием в моче появляется белок, повышается кровяное давление.

При исследовании присутствия кадмия в продуктах питания было выявлено, что выделения человеческого организма редко содержат столько же кадмия, сколько было поглощено. Единого мирового мнения относительно приемлемого безопасного содержания кадмия в пище сейчас нет (Некрасов, 1969.).

Одним их эффективных путей предотвращения поступления кадмия в виде загрязнений состоит в введении контроля за содержанием этого металла в выбросах плавильных заводов и других промышленных предприятий.

Почки и кости являются целевыми органами, подвергающимися наибольшему воздействию окружающей среды. В число основных видов критического воздействия входят:) повышенное содержание белков с низким молекулярным весом в моче в результате повреждения проксимальных тубулярных клеток.

б) увеличение опасности остеопороза.

Сообщалось также о повышенной опасности рака легких в результате воздействия через дыхательные пути в ходе осуществления профессиональной деятельности.

Запас безопасности между содержанием кадмия в суточном рационе, который не оказывает какого-либо воздействия, и содержанием, которое может привести к возникновению последствий, является весьма малым, а для групп населения, подверженных высокому уровню воздействия, - практически нулевым (Ковда, 1985). В группы населения, подверженные риску, входят престарелые лица, диабетики и курильщики. Женщины могут быть подвержены более высокой опасности ввиду того, что с учетом более низкого содержания железа в их организмах они поглощают по сравнению с мужчинами более значительные объемы кадмия при одинаковом уровне воздействия (Ильин, 1989).

Пища является основным источников воздействия кадмия на все группы населения (более чем 90 % общего объема поступления в организмы некурящих). В сильно загрязненных районах пыль, содержащаяся в окружающем воздухе, может в значительной степени загрязнять сельскохозяйственные культуры и оказывать воздействие через дыхательные и пищеварительные тракты (Криксунов, 1995).

Ежегодные объемы поступления кадмия в верхние слои почвы в результате ТЗВБР и в связи с использованием минеральных и органических удобрений имеют приблизительно одинаковый порядок величины. Это поступление увеличивает уже имеющиеся и нередко относительно значительные объемы кадмия, содержащиеся в верхних слоях почвы.

Несмотря на сокращение выбросов кадмия, его концентраций в окружающем воздухе и уровней его осаждения, недавно опубликованные данные не свидетельствуют об уменьшении содержания кадмия в организмах некурящих в течение последнего десятилетия. Результаты исследований баланса кадмия в верхних слоях пахотной почвы свидетельствуют о том, что поступление кадмия по-прежнему превышает его удаление.

Кадмий накапливается в почвах и водосборных бассейнах при определенных условиях состояния окружающей среды и тем самым увеличивает риск будущего воздействия через пищевые продукты. В этой связи с учетом малого запаса безопасности следует приложить все силы для дальнейшего сокращения атмосферных выбросов кадмия и других видов поступления кадмия в почву (Криксунов, 1995).

Л.Г. Бондарев приводит тревожные данные шведского исследователя М. Пискатора о том, что разница между содержанием этого вещества в организме современных подростков и критической величиной, когда придется считаться с нарушениями функции почек, болезнями легких и костей, оказывается очень малой. Особенно у курильщиков. Табак во время своего роста очень активно и в больших количествах аккумулирует кадмий: его концентрация в сухих листьях в тысячи раз выше средних значений для биомассы наземной растительности. Поэтому с каждой затяжкой дымом вместе с такими вредными веществами, как никотин и окись углерода, в организм поступает и кадмий. В одной сигарете содержится от 1,2 до 2,5 мкг этого яда. Мировое производство табака, по данным Л.Г. Бондарева, составляет примерно 5,7 млн. т в год. Одна сигарета содержит около 1 г табака. Следовательно, при выкуривании всех сигарет, папирос и трубок в мире в окружающую среду выделяется от 5,7 до 11,4 т кадмия, попадая не только в легкие курильщиков, но и в легкие некурящих людей.

Заканчивая краткую справку о кадмии, необходимо отметить еще и то, что это вещество повышает кровяное давление. Относительно большее количество кровоизлияний в мозг в Японии, по сравнению с другими странами, закономерно связывают в том числе и с кадмиевым загрязнением, которое в Стране восходящего солнца является очень высоким (Золотов, 1996).

# ***Глава 2. Методы и материалы исследования***

Объектом исследования является шиповник. Шиповник наиболее часто встречается на территории Кемеровской области. Так шиповник широко применяется фармакологии, в медицине, для выведения тяжелых металлов из организма.

# ***2.1 Характеристика объекта исследования***

Фармакологическая активность плодов шиповника зависит главным образом от содержания в растении комплекса витаминов. Аскорбиновая кислота по существу определяет биологическую активность плодов растения. Плоды шиповника и лечебные препараты из них оказывают противоцинготное действие, значительно повышают окислительно-восстановительные процессы в организме, так как аскорбиновая и дегидроаскорбиновая кислоты участвуют в окислительном дезаминировании ароматических аминокислот, активируют ряд ферментных систем, стабилизируют содержание адреналина и других катехоламинов, стимулируют сопротивляемость организма к вредным воздействиям внешней среды, инфекциям и другим неблагоприятным факторам. Кроме того, аскорбиновая кислота оказывает против склеротическое действие, проявляющиеся в снижении концентрации холестерина в крови и в ингибировании отложения атероматозных масс в стенках кровеносных сосудов. Плоды шиповника усиливают регенерацию тканей, синтез гормонов, благоприятно влияют на углеводный обмен и проницаемость стенок сосудов. Масло шиповника, получаемое из семян, в эксперименте уменьшает желудочную секрецию и кислотность желудочного сока. Кроме того, оно обладает против язвенной активностью (Ильин, 1985).

# ***2.1.1 Фармакологические свойства и применение***

Корни шиповника. Отвар - вяжущее и антисептическое; при диарее, диспепсии, циститах, гипертонической болезни, перемежающейся лихорадке, болезнях сердца; наружно - при ревматизме и параличах. Высушенные корни шиповника, обладают вяжущими способностями, а семена являются источником масла, в состав которого входит целый комплекс витаминов и жирных кислот. Его используют для ускорения процесса заживления ран и в качестве противовоспалительного средства.

Ветви шиповника, отвар - как вяжущее; при диарее, диспепсии, коликах, ревматизме, радикулите.

Цветки шиповника. Настой - при конъюнктивитах, как противовоспалительное и успокаивающее. Отвар лепестков - при гиповитаминозах, простудных заболеваниях, общей слабости; с медом - при рожистых воспалениях.

Плоды шиповника, витаминизированный сироп содержит большое количество магния, его рекомендуют больным тромбозами, гипертонической болезнью с нарушениями солевого обмена. Плоды шиповника применяют как дополнительный источник железа при железодефицитных и других анемиях. Препараты шиповника назначают при хронических и острых инфекциях, нефритах, больным в предоперационный период и после операции, при травмах, хронических и острых пневмониях, при сосудистых заболеваниях головного мозга, при заболевании глаз, сопровождающихся мелкими кровоизлияниями (Кузнецов, 2005). В народной медицине настой - при гиповитаминозах и как желчегонное, общеукрепляющее и адаптогенное; при инфекционных заболеваниях, переломах костей, ранениях, анемии, астении, метроррагиях, ожогах, обморожениях, для усиления потенции, улучшения сна, при анорексии, лечении хронических анацидных и ахилических гастритов; отвар - при простудных заболеваниях, болезнях почек, мочевого пузыря, мочекаменной болезни, головной боли. Плоды входят в состав витаминных и желудочных сборов. Часто его комбинируют с плодами черной смородины, рябины, брусники, содержащими P - витаминный комплекс, в присутствии которого усиливается лечебное действие шиповника Плоды шиповника, созревающие в конце лета - начале осени, представляют собой настоящий кладезь витаминов и других необходимых организму человека веществ. В их числе, прежде всего, витамин С, среднее содержание которого в плодах шиповника составляет около 6 %. Некоторые разновидности этого растения вообще содержат до 18 % аскорбиновой кислоты! Лимоны, известные как один из самых популярных источников витамина С, не могут даже сравниваться с плодами шиповника, ведь они содержат в пятьдесят раз меньше этого витамина, чем шиповник.

Ягоды шиповника богаты витамином С, они так же включают в свой биологический состав витамины А, К, Р, Е, а также витамины группы В. Не менее разнообразен и комплекс микроэлементов, который содержится в плодах шиповника: калий и кальций, железо и магний, марганец и натрий, фосфор и хром, а также медь, кобальт молибден и марганец. В шиповнике есть сахара, пектины, дубильные вещества, органические кислоты, эфирное масло и многие другие вещества, необходимые для нормальной жизнедеятельности человеческого организма (Матюхина, 1981).

Семена шиповника. Жирное масло - для лечения неспецифического язвенного колита (клизмы), дерматозов, наружно - при трофических язвах голени, пролежнях, трещинах сосков, ссадинах. В народной медицине отвар - как диуретическое, желчегонное и противовоспалительное, вяжущее.

Богатый биологический состав шиповника определяет широкую сферу применения этого лекарственного растения для лечения различных заболеваний. Известно, что шиповник оказывает благоприятное воздействие на работу органов пищеварения, стимулирует более активную деятельность почек, обладает мочегонным действием. Употребление шиповника позволяет препятствовать развитию воспалительных процессов, а также способствует уничтожению вредных бактерий (Левина, 1987).

Высокое содержание аскорбиновой кислоты позволяет применять шиповник при авитаминозах, атеросклерозах, простудных заболеваниях и использовать его для укрепления иммунной системы. А благодаря наличию в своем составе витаминов Р и, К шиповник обладает такими редкими полезными свойствами, как ускорение регенерационных процессов и срастания костей. Употребление шиповника также позволяет эффективно укреплять сосудистую систему, лечить расстройства мочеполовой системы, улучшать состояние больных при малярии, анемии, кровотечениях, способствовать понижению давления.

Шиповник используют в сборах для витаминно-кислородных коктейлей, применяемых при желудочно-кишечных заболеваниях

Чтобы воспользоваться целебными возможностями этого шиповника, можно заваривать традиционный отвар из его плодов, так же готовить чай, настойки, экстракты и т.д.

# ***2.1.2 Распространение и экология***

Шиповник распространён в умеренной и субтропической зонах Северного полушария, а также изредка в горных районах тропического пояса. В Европе шиповник распространён вплоть до полярного круга. Особенно благоприятные условия, произрастания в Средиземноморье, где он распространился по всему побережью. Наибольшее разнообразие морфологических признаков присуще шиповникам - лианам субтропической зоны, в которой можно встретить вечнозелёные, полу листопадные и листопадные виды, виды по окраске лепестков с белыми, красными и жёлтыми лепестками, по характеру строения чашелистиков с рано опадающими и сохраняющимися до полного покраснения плода чашелистиками, цельными или несущими по краю нитевидные или перистые придатки, по характеру прилистников со свободными, рано опадающими (роза Банкс (Rosabanksiae), сросшимися цельнокроеными (роза мускусная (Rosamoschata) и сросшимися гребенчатыми (роза многоцветковая (Rosamultiflora) прилистниками. Такое же разнообразие можно заметить в строении гинецея, соцветия, листа и т.д. Такое морфологические разнообразие, а также площадь и разорванность ареала и наличие большого количества палеоэндемов указывает на наибольшую древность роз-лиан (Тринус, 1989).

Для субтропической зоны Европы, Азии и Африки характерны вечнозелёные розы-лианы с белыми цветками и сросшимися столбиками. Все они обладают метельчатыми и метельчато-щитковидными многоцветковыми соцветиями, а также беспорядочно рассеянными шипами. Они характеризуются также более-менее перистыми чашелистиками, опадающими до покраснения плодов. Современный ареал их невелик и разорван. На север от него распространены белоцветковые полу листопадные и листопадные белоцветковые виды (Неумывакин, 2009).

Широкое культивирование роз и шиповников во многих странах мира привело к тому, что некоторые виды и ранние гибриды нашли благоприятные условия для своего произрастания в этих странах и натурализовались в природных условиях и в сельской местности по обе стороны от экватора.

Некоторые виды имеют очень широкий ареал. Шиповник иглистый (Rosaacicularis) распространён в большинстве районов высоких широт Северного полушария, а также в Японии на островах Хоккайдо и Хонсю в высоких горах на побережье Японского моря, на Сахалине, в Китае, на Корейском полуострове, в Сибири и на Камчатке. Очень широко распространён по всей Европе шиповник собачий. Его можно встретить и в горах Средней Азии. Шиповник майский (Rosamajalis) распространён по всей Северной и Центральной Европе, территории бывшего СССР, за исключением юго-запада. Ареал молодого плейстоценового шиповника колючей его (Rosaspinosissima) протянулся через всю Евразию от Атлантического до Тихого океана. Этот ареал находится в состоянии становления в пределах 100 - 130°С восточной долготы. Он образует множество гибридов с членами секции Caninae, более 30 видов из которой произрастает в Европе (Махлаюк, 1967).

Растёт одиночно или группами по опушкам и в подлеске хвойных, лиственных и смешанных лесов, в редколесьях, пойменных и барачных лесах, вдоль рек, у родников, на сырых лугах, на скалистых и глинистых обрывах, на равнинах и в горах на высоте до 2 200 м над уровнем моря. Шиповник Максимовича и шиповник морщинистый занимают морское побережье Дальнего Востока, иногда поднимаясь по долинам рек. Шиповник в основном приурочен к лесной зоне, но образует кустарниковый ярус в лиственничных лесах по долинам рек сибирской континентальной тундры, в уремных лесах зауральских степей, например в северной части долин рек Урал и Эмба. Отдельные виды шиповника образуют кустарниковые участки степей и даже пустынь. Некоторые виды встречается в горах до субальпийского пояса, до высоты 2 000 - 3 500 м над уровнем моря. В субальпийском поясе Карпат, по своему флористическому составу ничем не отличающихся от Альп, растёт роза повисшая. Шиповник в некоторых районах образует обширные заросли, например, в горных районах Средней Азии (Носаль, 1959).

Шиповник является доминантном 3 - 4 яруса. Некоторые виды пышно разрастаются на территориях, освобождённых из-под леса и входят качестве доминантов и субдоминантов в состав кустарниковых зарослей и шибляков. Различные виды относятся к мезофитам, ксеромезофитам или мезо ксерофитам. Шиповник входит в состав ксерофитных кустарниковых зарослей Дагестана, занимающих сухие склоны предгорий (Путырский, 2000).

# ***2.2 Методика определения тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии***

Инверсионная вольтамперометрия - современный высокочувствительный и экспрессный метод определения неорганических, органических веществ, пригодный для анализа геохимических, биологических, медицинских, фармацевтических и других объектов. С помощью метода инверсионной вольтамперометрии чаще всего решают проблему определения следов тяжелых металлов в водах и биологических материалах. Так, например, вольт амперометрические методики одновременного определения Cu, Cd и Pb, а также Zn и Pb или Tl в питьевой воде включены в ряд российских и международных стандартов. Важным достоинством вольтамперометрии является возможность идентифицировать формы нахождения ионов металлов в водах. Это позволяет оценивать качество воды, так как разные химические формы существования металлов обладают разной степенью токсичности. Из органических веществ можно определять соединения, обладающие группами, способными к восстановлению. Для ряда элементов метод конкурентоспособен со многими спектральными методами (Серебренникова, Халфина, 1984).

Инверсионная вольтамперометрия является одним из вариантов электрохимических методов анализа, основанных на предварительном концентрировании определяемого компонента. Предварительное концентрирование осуществляется за счет перевода определяемого компонента из большого объема раствора с малой концентрацией на поверхность или в малый объем электрода. Перевод определяемого компонента из раствора на поверхность или в объем электрода может быть осуществлен за счет протекания соответствующей электрохимической реакции или за счет процесса адсорбции. После накопления на поверхности или в объеме электрода определяемое вещество подвергается электрохимическому превращению причем этот процесс можно проводить в разных режимах (Васильев, 1989).

Существенными преимуществами инверсионных электрохимических методов (ИЭАМ) перед другими методами определения следовых количеств неорганических и органических веществ в растворах являются:

возможность определения значительного числа неорганических и органических веществ;

возможность одновременного определения нескольких компонентов в широком линейном диапазоне концентраций и определение различных сосуществующих форм элементов.

низкие пределы обнаружения, достигающие для некоторых элементов (Cd, Bi, Tl, Pb, Sb, Ni) и органических веществ уровня 10 - 9 - 10 - 10 М;

высокая селективность ИЭАМ и хорошие метрологические характеристики методик на их основе;

легкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений;

относительная простота и сравнительная дешевизна приборов для ИЭАМ (Выдра, 1980).

Электроды, используемые для ИВА - определения тяжелых металлов.

Электрохимическая ячейка в ИВА представляет собой трех электродную ячейку. Она состоит из электрода сравнения, индикаторного (рабочего) электрода и вспомогательного, служащего токоотводом от индикаторного электрода. Поскольку площадь поверхности индикаторного электрода значительно меньше площади поверхности электрода сравнения, плотность тока на нем во много раз больше, поэтому при включении развертки он поляризуется. К материалу индикаторного электрода предъявляются достаточно высокие требования:

электрохимическая инертность в широкой области потенциалов;

высокие значения перенапряжения выделения кислорода и водорода;

низкие значения остаточного тока и омического сопротивления;

возможность простой регенерации поверхности (Брайнина, 1988).

# ***2.2.1 Майский шиповник***

Самый обычный вид в средней полосе Европейской России коричный, или майский шиповник (Rosacinnamomea, или Rosamajalis). Отдельные кусты его можно встретить по лесным полянам и вырубкам. Но по-настоящему благоденствует он в поймах рек, где нередко образует огромные заросли, тянущиеся на километры. В мае - июне они на пару недель покрываются довольно крупными ярко или бледно-розовыми цветками, а к концу августа оранжевеют, а потом краснеют от созревших плодов. Растения коричного шиповника довольно изменчивы. Они могут образовывать высокие, от 2,5 до 3 м в высоту густые кусты, или бывают значительно ниже, формируя разреженные заросли всего около метра высотой, занимающие площадь в десяток квадратных метров, а то и более. Изменчива и форма плодов - от сильно вытянутых, почти веретеновидных, эллиптических, до округлых или даже слегка сплюснутых. Наиболее характерными отличительными признаками этого вида шиповника являются густо покрытые мелкими игольчатыми шпиками основания столиков и тонкие, небольшие, слегка изогнутые, парные шипы на цветоносных побегах. А вот чашелистики его все цельно крайние, без боковых перышек (Романова, 2010).

# ***Глава 3. Материал и методы исследований***

# ***3.1 Исходные вещества и реактивы***

Цинк, ГСО 5237-90

Кадмий, ГСО 5222-90

Свинец, ГСО 6070-90

Медь, ГСО 5227-90

Кислота муравьиная концентрированная, СН2O2, ГОСТ 5848-73

Кислота азотная концентрированная, HNO3, ГОСТ 4461-77

Калий хлористый, КС1, ГОСТ 4234-77

Ртуть азотнокислая, Hg (NO3) 2, ГОСТ 4520-78

Гидроксид калия, КОН, ГОСТ 1439-78

Бидистиллированная вода, Н2O, ГОСТ 6709-72

# ***3.2 Приборы и материалы***

# ***3.2.1 Методика приготовления растворов***

Для приготовления растворов использовались реактивы марки "х. ч.".

Государственные стандартные образцы состава водных растворов ионов цинка, кадмия, свинца и меди с погрешностью установления концентрации не более 1 % при Р = 0,95. Концентрация элемента в стандартном образце должна быть не менее 0,1Дмг/см3 и не более 10,0 мг/см3.

Допускается применение стандартных образцов отдельных металлов и их смесей, например Zn: ГСО 5237-90 ГСО 6084-91; Cd: ГСО 5222-90, ГСО 6070-91; Cu: ГСО 5227-90, ГСО 6073-91, смесь Cd, Zn, Pb: ГСОРМ - 23 4145-87 и др.

Раствор хлорида калия с концентрацией 0,1 М, на аналитических весах берут навеску 37 г хлорида калия, переносят в мерную колбу вместимостью 0,5 л и доводят объем до метки бидистиллированной водой (Пилипенко, Пятницкий, 1990).

Стандартные растворы 100 мг/л цинка, кадмия, свинца и меди готовят из государственных стандартных образцов с аттестованными концентрациями элементов.

В мерные колбы вместимостью 50 мл вводят 5 мл стандартного образца и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

Для приготовления раствора гидроксида калия с концентрацией 0,1 М, берется точная навеска и растворяется в бидистиллированной воде в колбе на 100 мл.

Для приготовления раствора нитрата ртути с концентрацией 0,1 М, берется точная навеска массой 3,25 г и растворяется в бидистиллированной воде в колбе на 100 мл (Васильев, 1989).

# ***3.2.2 Анализатор ТА - 1***

Количественное определение ионов цинка, кадмия, свинца и меди методом ИВА проводили на вольтамперометрическом анализаторе ТА - 1.

Анализатор ТА-1-вольтамперометрический (полиграфический), с УФ-облучением проб, автоматизированный, лабораторный, стационарный, предназначен для проведения массового экспресс-анализа экологических, медицинских и других объектов на содержание микроколичеств различных токсичных и контролируемых примесей методами прямой и инверсионной вольтамперометрией по методикам выполнения измерений.

Анализатор может быть использован в аналитических, экологических, медицинских, инспекционных, сертификационных, научно-исследовательских и других лабораториях и центрах (Пономарев, 1982).

На анализаторе могут определяться электрохимические активные элементы и вещества:

1) Zn, Cd, Pb, Cu, Sb, Sn, Bi, Mn, As, Co, Fe, Ni, In, Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os, Au, Ag, ит. д;

2) фенол и его производные;

) серосодержащие (пропантиол, 2 - меркапто - бензтиазоль и др.);

) поверхностно-активные вещества (общее содержание);

) лекарства и метаболиты;

) витамины (В1 В2, В6, Bi2, С, Е, РР);

) и другие.

Основные метрологические характеристики анализатора контролируются с помощью государственных стандартных образцов (ГСО) и гарантируются для четырех элементов (цинк, кадмий, свинец, медь) в диапазоне 0,0005 - 1,0 мг/дм3 с погрешностью определения не более 20 %, установленными в ТУ (Золотова, 2002).

Объектами анализа могут быть:

) продукты питания (вино, водка, пиво, напитки, овощи, молоко);

) парфюмерия, косметика;

) воздух, аэрозоли;

) воды (очищенные, сточные, питьевые);

) почва, торф, ил;

) биологические объекты;

) высокочистые объекты;

) руды, минералы, а также другие материалы.

Этапы анализа приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Этапы анализа, их функциональное содержание и последовательность выполнения

|  |  |
| --- | --- |
| Наименование этапа | Содержание этапа |
| Подготовка, УФО | Разрушение органических веществ и ПАВ в пробе и частично на поверхности рабочего электрода, дезактивация растворенного кислорода, перемешивание раствора.  |
| ЭХО (электрохимическая очистка)  | Очистка, тренировка и активация поверхности рабочего электрода, приведение его в нормальное рабочее состояние, перемешивание раствора.  |
| Растворение | Доочистка поверхности рабочего электрода от определяемого элемента, перемешивание раствора.  |
| Накопление | Электрохимическое концентрирование (накопление) определяемых элементов из сравнительно большого объема раствора в небольшом объеме ртутной пленки, перемешивание раствора.  |
| Успокоение | Успокоение раствора после перемешивания (перед регистрацией вольтамперограммы).  |
| Развертка и регистрация | Регистрация, вывод вольтамперограмм (зависимость ток-потенциал) на устройство отображения информации.  |

"Анализатор вольтамперометрический "ТА - 1" представляет собой комплекс, который состоит из собственно вольтамперометрического измерительного прибора и IBM - совместимого персонального компьютера с установленным пакетом программ "ТА - 1". ИП подключается к компьютеру через один из последовательных портов (Коренман, Лисицкая, 2002).

ИП, конструктивно представляет собой прибор настольного исполнения, совмещенный с электрохимическим датчиком. Датчик содержит платформу (внутри которой находится ультрафиолетовый облучатель) с вертикальным перемещением, стаканчики, электроды, крышку, кронштейн, фиксатор положения (рычаг), ручку для регулировки вибрации электродов. При перемещении платформы вверх, стаканчики закрываются крышкой и в них погружаются электроды.

На задней панели ИП расположены разъем для подключения персонального компьютера, кнопка "сеть", органы регулировки интенсивности подачи газа, ручки для крепления сетевого шнура.

Датчик анализатора содержит электрохимические ячейки 1 (A), 2 (B), 3 (C); источник УФ излучения; платформу, электродные системы, каждая из которых содержит вспомогательный электрод (ВЭ), электрод сравнения (ЭС) и рабочий (РЭ); систему для продувки растворов в ячейках инертным газом; электромагнитный клапан, вибратор.

# ***3.2.3 Электроды, применяемые в анализе и их подготовка к работе***

1) Индикаторные электроды. ИЭ в инверсионном электрохимическом анализе служат как для накопления определяемого вещества из раствора, так и для исследования процесса накопления. Для понижения предела обнаружения, улучшения правильности и воспроизводимости метода большое значение имеет выбор ИЭ. В качестве ИЭ использовался РПЭ и РСУЭ.

) Подготовка РПЭ к анализу. Для подготовки РПЭ к работе необходимо нанести поверхность серебра пленку толщиной от 10 до 20 мкм. Покрытие ртутью необходимо производить путем опускания рабочей части электрода (серебряной проволоки) в металлическую ртуть на 2 - 3 с, затем ртуть растереть фильтровальной бумагой для равномерного распределения по поверхности серебра. Электрод промыть обессоленной водой.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторять по мере необходимости: при появлении не замальгамированных участков на поверхности электрода или при образовании серой пленки.

) Электрод сравнения. В ИВА используют ЭС, относительно которых устанавливается поляризующее напряжение на ИЭ. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод.

Подготовка хлорсеребряного электрода к анализу. Электрод сравнения необходимо заполнить раствором хлорида калия, закрыть пробкой отверстие и выдержать не менее двух часов для установления равномерного значения потенциала (при первом заполнении). Перед работой следует проверить заполнение электрода раствором и отсутствие пузырьков воздуха (Волкова, Сафина, 1997).

# ***3.3 Подготовка проб к анализу***

. Подготовка сухих веществ.

Перед анализом сухую пробу высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают, измельчают, распределяют слоем толщиной не более 1 см и отбирают пробу не менее чем из 5 точек. Подготовка проб к анализу ведётся двумя способами:

) Около 1 г (точная навеска) измельченной пробы в тиглях сжигают до полного озоления при температуре 450 - 500 0C. Пробу охлаждают и добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты и 1 мл концентрированной азотной кислоты, затем фильтруют через сухой складчатый фильтр и разбавляют бидистиллированной водой до 25 мл.

2) Навеску продукта до 1 г помещают в кварцевый стакан (термостойкий), добавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты и проводят обугливание на плитке с постоянным нагревом, что бы не допустит разбрызгивание пробы (на плитку кладут асбестированную сетку).

Нагревание продолжают до прекращения выделения дыма, охлаждают, добавляют 2 мл смеси концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода. Снова повторяют обугливание на плитке, после чего пробу помещают в печь при температуре 250 0C на 30 минут. Затем повышают каждый раз температуру на 50 0С, через 30 минут. Доводят до 500 0C и ставят на 1 час. После чего пробу охлаждают, если она полностью не озолилась, то этот процесс повторяют до полного озоления. Затем добавляют соляную кислоту в соотношение с водой 1: 1 и выпаривают до влажных солей, добавляют 10 мл бидистиллированной воды и проводят анализ.

, Получение настоев:

) Лекарственное растительное сырье помещают в термос и заливают горячей очищенной водой (Т = 80 0С) и настаивают 8 часов.

2) Лекарственное растительное сырьё заливают водой очищенной комнатной температуры, настаивают в инфундирном аппарате на кипящей водяной бане 15 минут при частом перемешивание.

) Лекарственное растительное сырьё заливают водой очищенной комнатной температуры, настаивают в фарфоровом стакане, в микроволновой печи (Т = 80 0С) 30 минут.

Приготовленные настои, после полного охлаждения, фильтруют через бумажный фильтр.

. Проб подготовка настоев к анализу.

мл исследуемого раствора помещают в кварцевый стаканчик, добавляют 0.5 мл концентрированной азотной кислоты выпаривают до сухого остатка. Выпаренную пробу растворяют 10 мл бидистиллированной воды (Качин, Кононова, 2002).

# ***3.4 Методика определения тяжелых металлов при совместном присутствии***

Метод ИВА основан на способности элементов, осажденных на индикаторном электроде, электрохимический растворяться при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Регистрируемый максимальный анодный ток элемента линейно зависит от концентрации определяемого элемента.

Процесс электроосаждения на ИЭ проходит при заданном отрицательном потенциале электролиза, равном (-1,6) В, в течение заданного времени электролиза.

Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитических сигналов на вольтамперограмме проводится при линейно меняющемся потенциале от - 1,2 до 0,05. В относительно хлорсеребряного электрода при заданной чувствительности прибора.

Потенциалы максимумов регистрируемых анодных пиков Zn, Cd, Pb и Си на фоне муравьиной кислоты соответственно равны: (-0,9) B; (-0,6) B; (-0,4.) В;

(-0,05) В. Массовые концентрации элементов в пробе определяются по методу добавок АС элементов (Волкова, Хваткова, 2002).

В качестве электролитической ячейки служит кварцевый стаканчик вместимостью 20,0 мл, в него добавляют 10 мл дистиллированной воды и 0,2 мл концентрированной муравьиной кислоты. Опускают в раствор индикаторный электрод (катод) и электрод сравнения (анод). В стаканчик с фоновым раствором, мерной пипеткой внести аликвоту анализируемой пробы и включают УФ - источник, проводят УФ - облучение раствора при перемешивании в течение от 15 до 20 минут.

Проводят процесс электро накопления анализируемой пробы в течение 300 с при заданной чувствительности прибора, при потенциале - 1,6 В, при перемешивании раствора.

По окончании электро накопления отключают УФ - источник, мешалку и через 10 с начинают регистрацию вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от - 1,2 до 0,05В.

Останавливают потенциал при 0,05 В и проводят до растворение примесей с поверхности электрода при перемешивании раствора и УФ - облучений в течение 20 с. Эти операции повторить 3 - 4 раза.

В стаканчик с анализируемым раствором вносят добавки аттестованных смесей элементов, в таком объеме, чтобы высота анодных пиков соответствующих элементов на вольтамперной кривой увеличилась примерно в два раза по сравнению с первоначальной. Проводят накопление и регистрацию вольтамперограмм анализируемой пробы с введенными добавками цинка, кадмия, свинца и меди три-четыре раза (т.е. в тех же условиях, что и анализируемой пробы).

# ***3.5 Методика обработки результатов***

Среднее значение тока (Iср) рассчитывается по формуле (1):

*Iср=∑Ii/ni* (1)

Стандартное отклонение рассчитывается по формуле (2):

*S=√∑ (Ii-Icp) 2/ (n-1) (*2)

Уравнение линейного градировочного графика получают методом наименьших квадратов (МНК), позволяющим вычислить коэффициенты а и b в уравнении (1):

 (3)  (4)

 (5)

Оценивают точность параметров а и b, для этого оценивают дисперсию S2xy экспериментальных точек по уравнению (6):

 (6)

Дисперсию констант а и b вычисляют по уравнениям (5) и (6):

 (7),  (8)

Зная Sa и Sb можно рассчитать доверительные интервалы для а и b:

 (9)  (10)

Окончательный вид уравнения прямой:

 (11)

Величина доверительного интервала рассчитывается по формуле (12):

µ= Icр±∆ Icp

∆ Icp=τ (ρ,α) \*S/√n (12) (Волкова, Хваткова, 1992).

# ***Глава 4. результаты исследований***

# ***4.1 Объекты исследования***

В качестве объектов исследования были взяты: лекарственное сырье, собранное в Кемеровской области плоды шиповника.

# ***4.2 Определение тяжелых металлов на РПЭ***



Рис.1. Вольтамперогамма стандартных растворов Zn, Cd, Pb и Cu на ртутно-пленочном электроде (РПЭ)

В раствор фонового электролита в отсутствии пиков на фоновой кривой добавляют смесь стандартных растворов тяжелых металлов и регистрируют вольтамперограмму. Каждому элементу на ВА соответствует 1 пик, положение которого соответствует Zn, Cd, Pbи Cu, а высота пропорциональна концентрации. На вольамперограмме наблюдается 4 пика. Пик при потенциале - 0,9 вольт, соответствует ионам цинка, при - 0,56 вольт, ионам кадмия, - 0,4 вольт, ионам свинца, - 0,2 вольт, ионам меди.

# ***4.3 Анализ шиповника на содержание тяжелых металлов***



Рис.2. Вольтамперогамма растворов шиповника Zn, Cd, Pb и Cu на ртутно - пленочном электроде (РПЭ)

Пробы готовились к анализу по приведённой методике в главе. Наблюдается 5 пиков один из которых один фоновый а остальные соответствуют ионам цинка, кадмия, свинца и меди. В плодах шиповника содержатся все четыре определяемых элемента, концентрация которых в пробах не превышает ПДК. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2

Содержание определяемых элементов в плодах шиповника

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Определяемый ион | Icp1, А.С. до добавки, мкА | Icp2, А.С. после добавки, мкА | Ccp, мг/кг |
| Pb2+ | 0,528 | 2,930 | 5,5\*10-2 |
| Cd2+ | 0,131 | 1,866 | 1,87\*10-2 |
| Zn2+ | 0,403 | 0,645 | 4,16\*10-2 |
| Cu2+ | 0,678 | 2,424 | 9,7\*10-2 |

# ***4.4 Определение тяжелых металлом в настое шиповника***



Рис. 3. Вольтамперогамма растворов шиповника Zn, Cd, Pb и Cu на ртутно-пленочном электроде (РПЭ)

По методике, приведенной в главе третей главе. Приготовлены настои (в микроволновой печи), Результаты анализа представлены на вольтамперограмме. На вольтамперограмме наблюдаются 3 пика, один из которых соответствует ионам цинка, другой кадмия и меди (рис.3). В настоях содержание тяжелых металлов, на порядок ниже, чем в плодах. Данные приведены в. Таблице 3.

Таблица 3

Содержание определяемых элементов в настоях шиповника

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Определяемый ион | Icp1, А.С. до добавки, мкА | Icp2, А.С. после добавки, мкА | Ccp, мг/кг |
| Pb2+ | 0,62 | 1,92 | 5,0\*10-3 |
| Zn2+ | 0,40 | 0,65 | 4,2\*10-3 |
| Cu2+ | 0,28 | 2,52 | 2,7\*10-3 |

Таблица 4

Содержание тяжелых металлов в настоях шиповника (п. Тисуль)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Способ проб подготовки | Сср\* 10-3 мг/л | S\*10-4 | ∆Сср\*10-3 мг/кг | µ= (Сср± ∆Сср) \*10-3 |
| Термос |  |  |  |  |
| Zn Cd Pb Cu | 1.78 0.14 5.15 6.9 | 1.13 0.16 4.24 0.21 | 0.36 0.05 1.35 0.8 | 1.78±0.36 0.14±0.05 5.15±1.35 6.9±0.8 |
| Микроволновая печь  |  |  |  |  |
| Zn Pb Cu | 2.8 2.1 1.3 | 1.04 3.96 0.92 | 0.67 0,2 1.4 | 2.8±0.67 2.1±0.2 1.3±1,4 |
| Водяная баня |  |  |  |  |
| Zn Cd Pb Cu | 1.3 0.14 2.5 2.02 | 1.63 0.16 0.89 0.53 | 0.8 0.05 1.8 0.9 | 1.3±0.8 0.14±0.05 2.5±1.8 2.02±0.9 |

Из экспериментальных результатов следует, что степень извлечение тяжелых металлов из плодов шиповника при приготовлении настоев зависит от способа их приготовления. При приготовлении настоев на водяной бане и в термосе в раствор переходят все четыре определяемых элемента, при использовании микроволновой печи кадмий из ягод шиповника в раствор не переходит, что делает такой способ предпочтительным. Кроме того содержание цинка, свинца и меди в настоях, приготовленных в микроволновой печи ниже чем в настоях, приготовленных другими способами.

# ***4.5 Поступления тяжелых металлов в растения из почвы***

Доступность для растений тяжелых металлов, связанных с частицами почвы, повышают и находящиеся в мембранах корневых клеток ферменты редуктазы. Корни некоторых растений могут при недостатке железа повышать кислотность почвы, в результате чего его соединения переходят в растворимое состояние (доказано, что поступление тяжелых металлов из почвы в растения возрастает параллельно с увлечением кислотности почвы; это происходит потому, что их соединения лучше растворяются в кислой среде). В повышении биологической доступности тяжелых металлов немалую роль может играть и корневая микрофлора. B корнях соединения тяжелых металлов частично обезвреживаются и переводятся в более мобильную химическую форму, после чего они уже накапливаются в молодых побегах. Важная роль в этих преобразованиях принадлежит ряду мембранных белков, отвечающих за характерные особенности транспорта ионов металлов в цитоплазме и клеточных органеллах. Обычно малорастворимые соли тяжелых металлов перемещаются по сосудистой системе в виде комплексных соединений. При увеличении содержания металлов в почве, снижается её общая биологическая активность, и это резко отражается на росте и развитии растений, причём разные растения реагируют на избыток металлов по-разному. Однако в одной и той же части растения концентрация химических элементов существенно изменялась в зависимости от фазы его развития и возраста. В наибольшей степени металлы накапливались в листьях. Это обусловлено многими причинами, одна из которых - локальное накопление металлов в результате перехода их в малоподвижную форму. Например, в случае медной интоксикации окраска некоторых листьев у исследуемых растений изменялась до красной и буро-коричневой, что свидетельствовало о разрушении хлорофилла. Величина средних содержаний одного и того же элемента в различных видах растений, произрастающих в одинаковых условиях, часто колеблются в 2-5 раз. В условиях аномально высоких концентраций определённого элемента в среде обитания организмов разница содержания этого элемента в различных видах растений возрастает. Резкое увеличение содержания одного или нескольких элементов в среде приводит их в разряд токсикантов. Токсичность тяжелых металлов связана с их физико-химическими свойствами, со способностью к образованию прочных соединений с рядом функциональных группировок на поверхности и внутри клеток. Для выяснения источников загрязнения плодов шиповника тяжелыми металлами проведен анализ почвы места произрастания исследованного нами шиповника. Результаты анализа почвы приведены в таблице 5.

Таблица 5

Метрологические характеристики определения тяжелых металлов в почве из п. Тисуль

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Объект анализа | Сср мг/л пробы | S | D | Сср мг/кг сухой | ∆Сср мг/кг сухой | µ=Сср± ∆Сср |
| Шиповник |  |  |  |  |  |  |
| Zn Pb | 1,46\*10-2 5,98\*10-3 | 3,69\*10-3 4,57\*10-4 | 5,87\*10-3 7,27\*10-4 | 7,46\*10-2 3,06\*10-2 | 3,00\*10-2 3,72\*10-3 |  (7,46±3\*10-2) (3,06±0,37\*10-2)  |

Анализ почвы места произрастания исследованного нами шиповника показал наличие в ней ионов цинка и свинца, концентрации которых сопоставимы с содержанием этих элементов в растениях. Это говорит о том, что цинк и свинец попадают в растения через корневую систему из почвы, а наличие меди и кадмия в плодах при их отсутствии в почве можно объяснить поступлением этих металлов из обрабатывающих средств по защите растений.

# ***Выводы***

. Содержание тяжелых металлов в растворе шиповника составляет: Pb2+ (2,5\*10-2), Cd2+ (1,87\*10-2), Zn2+ (4,16\*10-2), Cu2+ (9,7\*10-2). Что не превышает ПДК по чаю с которым проводилось сравнение.

2. Содержание тяжелых металлов в настое шиповника на порядок ниже и зависит от способа приготовления настоев. При приготовлении настоев на водяной бане и в термосе в раствор переходят все четыре определяемых элемента, при использовании микроволновой печи кадмий из ягод шиповника в раствор не переходит, что делает такой способ предпочтительным.

. Результаты анализа почвы места произрастания анализируемого шиповника показывают, что цинк и свинец попадают в растения через корневую систему из почвы, а наличие меди и кадмия в плодах можно объяснить поступлением этих металлов из обрабатывающих средств по защите растений.

***Список литературы***

1. Бабич, Г.А. Аналитические методы контроля окружающей среды / Г.А. Бабич. - М.: Химия, 1984. - 257 с.

2. Бабич, Г.А. Аналитические методы контроля окружающей среды / Г.А. Бабич, А.Б. Бланк, К.Ф. Кравцова. - М.: МДНТП, 1990. - С.106-118.

. Брайнина, Х.З. Инверсионные электрохимические методы / Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман, В.В. Слепушкин. - М.: Химия, 1988. - 119 с.

. Васильев, В.П. Аналитическая химия / В.П. Васильев. - М.: Высш. шк., 1989. - 320 с.

. Васильев, В.П. Аналитическая химия: в 2 ч. / В.П. Васильев. - М.: Высш. шк., 1989. - 320 с.

. Волкова, В.Г. Способы выражения концентрации растворов / Г.В. Волкова, Р.Г. Сафина. - Красноярск.: КГУ, 1997. - 130 с.

. Волкова, Г.В. Ионометрия. Метод. указания по общему курсу "Аналитическая химия" / Г.В. Волкова, З.М. Хваткова, Н.В. Щеглова. - Красноярск.: КГУ, 1992. - 39 с.

. Волкова, Г.В. Комплексонометрия. / Г.В. Волкова, З.М. Хваткова. - Красноярск.: КГУ, 1992. - 60 с.

. Выдра, Ф.В. Инверсионная вольтамперометрия / Ф.В. Выдра. - М.: Мир, 1980. - 320 с.

. Досон, Р. Справочник биохимика / Р. Досон. - М.: Мир, 1991. - 543 с.

. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии / Ю.А. Зотов. - М.: Мир, 1996. - 241 с.

. Золотова, Ю.А. Основы аналитической химии / Ю.А. Золотов. - М.: Высш. шк., 2002. - 280 с.

. Измерова, Н.Ф. Руководство по профессиональным заболеваниям / Н.Ф. Измерова. - М.: Медицина, 1983. - 362 с.

. Ильин, В.Б. Тяжелые металлы в почвах и растениях / В.Б. Ильин, А.Л. Юданов // Процессы биоаккумуляции и экотоксикологии - Н.: Наука, 1989. - Часть II. - С.6 - 47.

. Ильин, В.Б. Тяжелые металлы в системе почва - растение / В.Б. Ильин. - Н.: Наука, 1991. - 151 с.

. Ильин, В.Б. Элементный химический состав растений / В.Б. Ильин. - Н.: Наука, 1985. - 130 с.

. Качин, С.В. Основные понятия и константы в аналитической химии. / С.В. Качин, О.Н. Кононова. - Красноярск.: КГУ, 2002. - 124 с.

. Ковальский, В.В. Геохимическая экология / В.В. Ковальский. - М.: Наука, 1974. - 299 с.

. Ковда, В.А. Биогеохимия почвенного покрова / В.А. Ковда. - М.: Наука, 1985. - 263 с.

. Коренман, Я.Н. Практикум по аналитической химии / Я.Н. Коренман, Р.П. Лисицкая. - Воронеж.:, 2002. - 403 с.

. Криксунов, Е.А. Экология / Е.А. Криксунов. - М.: Наука, 1995. - 240с.

. Кузнецов, В.В. Физиология растений / В.В. Кузнецов, Г.В. Дмитриева. - М.: Высш. шк., 2005. - 736c.

. Левина, Р.Е. Морфология и экология плодов / Отв. ред.Н. Н. Цвелёва. - Л.: Наука, 1987. - 161 с.

. Матюхина, З.П. Основы физиологии питания, гигиены и санитарии / З.П. Матюхина. - М.: Медицина, 1981. - 287 с.

. Махлаюк, В.П. Лекарственные растения в народной медицине / В.П. Махлаюк. - С.: Наука, 1967. - 559 с.

. Мельников, Н.Н. Пестициды и окружающая среда / Н.Н. Мельников. - М.: Химия, 1977. - 180с.

. Некрасов, Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. - М.: Химия, 1969. - Т.I. - 300 с.

. Неумывакин, И.П. Шиповник. На страже здоровья / И.П. Неумывакин. - М.: Медицина, 2009. - 128 с.

. Новиков, Э.А. Человек и литосфера / Э.А. Новиков. - Л.: Геология, 1976. - 264 с.

. Носаль, М.А. Лекарственные растения и их применение в народе. / Под ред. академика АН УССР В.Г. Дороботько. - К.: Госмедиздат УССР, 1959. - 363 с.

. Пилипенко, А.Г. Аналитическая химия / А. Г Пилипенко, И.В. Пятницкий. - М.: Химия, 1990. - 846 с.

. Покатилов, Ю.Г. Биогеохимия элементов, ноогеография юга Средней Сибири / Ю.Г. Покатилов. - Н.: Наука, 1992. - 168 с.

. Пономарев, В.Г. Аналитическая химия / В.Г. Пономарев. - М.: Высш. шк., 1982. - 287 с.

. Пономарев, В.Г. Аналитическая химия: в2ч / В.Г. Пономарев. - М.: Высш. шк., 1982. - 311 с.

. Путырский, И.Н. Универсальная энциклопедия лекарственных растений / И.Н. Путырский, В.Н. Прохоров. - М.: Махаон, 2000. - С.296 - 347.

. Романова, О.В. Шиповник, боярышник, калина. Очищение и восстановление организма / О.В. Романова. - С.: Вектор, 2010. - 96 с.

. Серебренникова, Н.В. Инверсионная вольтамперометрия / Н.В. Серебренникова, П.Д. Халфина. - К.: Кем ГУ, 1984. - 57 с.

. Смоляр, В.И. Рациональное питание / В.И. Смоляр. - К.: Наука, 1991. - 256 с.

. Тринус, Ф.П. Фармако-терапевтический справочник. - 6-е изд. - К.: Здоровья, 1989. - 640 с.

. Фоминцева, Е.Е. Методика количественного химического анализа проб на содержание цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрией / Е.Е. Фоминцева, Е.Г. Черемпей, Л.А. Хустенко, Н.П. Пикула. - Т.:, 1997. - 323 с.

. Хустенко, Л.А. Методика количественного химического анализа проб природных, питьевых и очищенных сточных вод на содержание цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрией / Л.А. Хустенко. - Т.:, 1996. - 234 с.