

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr в ТКАНЯХ РЫБ. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ.

Гуничева Т.Н., Пастухов М.В.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: tng@igc.irk.ru

Изучение фундаментальных связей между природными объектами водных экосистем, а также многопрофильные экологические исследования, направленные на оценку состояния окружающей среды и её защиту от антропогенного воздействия, требуют целенаправленного развития аналитических методов. При изучении гидроэкосистем наибольшее внимание было привлечено к изучению поведения ртути в разных экологических обстановках, меньшее – кадмия и свинца [Немова, 2005]. Перечень других элементов был весьма ограничен [Моисеенко, 2009], так как многоэлементные аналитические методы стали доступными преимущественно в конце прошлого столетия [Ветров, Кузнецова, 1997]. Однако, на настоящий момент арсенал используемых при изучении живого вещества водных экосистем инструментальных методов (ААА, РФА, АЭС, НАА, АЭС ИСП, МАС ИСП) безусловно достаточный [Моисеенко, 2009; Телдеши, Клер, 1991].

Биоорганическое разнообразие представителей водных экосистем является основным источником погрешностей, вносимых на этапе подготовки пробы к анализу [Бок, 1984.]. Возможность анализировать материал пробы без разрушения и сохранять его после анализа остается уникальным преимуществом РФА, особенно при мониторинге окружающей среды. Это преимущество реализуется после адаптации программного обеспечения рентгеноспектрального прибора под чётко сформулированную экогеохимическую задачу.

В данном сообщении представлены результаты метрологического исследования методики неструктивного РФА элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr в излучателях из порошков проб тканей рыб. Они доказывают перспективность использования данных этого метода в качестве чувствительного индикатора изменений элементных составляющих гидрогеохимического фона. Для решения подобных задач РФА до сих пор не применялся.

Излучатели из порошков мышечной ткани рыб массой $M=4.0$ г прессовали под давлением 4 тонны в пресс-форме, нагретой до температуры 120°C . Излучающий слой для аналитических линий элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu и Zn – насыщенный, для линий элементов Rb, Sr, Zr и Rh – промежуточный. Неопределенность толщины излучающего слоя контролировалась взвешиванием навески 4 г на весах ВР 61S Sartorius, Max 61, $d=0.1$ мг. Использовали материал СО БОк-2 и порошки тематических проб мышечной ткани омуля, окуня и плотвы, выловленных в августе и сентябре 2009 г.: окунь и плотва – в Братском водохранилище (22) и разных частях озера Байкал (25), омуль – в Чивыркуйском заливе оз. Байкал. В экспедиционных условиях от исследуемых рыб отделялось необходимое количество мышечной ткани преимущественно с дорсального (спинного) участка. Пробы в двойных пластиковых пакетах с ZIP-замком помещались в морозильную камеру и замораживались при температуре -18°C . В таком виде их доставляли в лабораторию и взвешивали на электронных аналитических весах (с точностью до $0.000n$ г). Часть пробы замороженной мышечной ткани дополнительно охлаждали при температуре -40°C в охладителе «Иней 4-3» и затем в лиофильной сушилке «Иней 3-2», где происходила сублимация образцов при -55°C (оборудование изготовлено в Институте приборостроения РАН, Россия). Продолжительность сушки каждой пробы 48 часов. Остатки пробы сушились в потоке сухого воздуха. После сушки пробы повторно взвешивались. Содержание влаги в среднем составило 78.3-78.8 % от влажного веса образцов. Пробы к РФА измельчали до порошка нужной крупности в яшмовой ступке, выделенной для работы только с тканями мышц.

Табл. 1. Содержание элементов в мышцах окуня, мг/кг сухого веса (пробы переведены в порошок: * - в потоке сухого воздуха; + - лиофилизацией)

Элемент	СО БОк-2	Братское водохранилище		Южный и Средний Байкал					
		РФА*	[Леонова, 2004]	РФА*	РФА+	[Мур, 1987]	[Ветров, 1997]	[Руднева, 2001]	[Grosheva, 2000]
Al	28*	10.3±2.6 *		8.6±1.6 *	31±3		17± 8	3.8±0.9	
Fe	53±11	25.9±7.2	10.0	10.97±3.83	33.4±2.4	61.87 ± 7.17	41±21	57.2±3.9	672
K	15900±700	14002±589		15476±307	15653±88				
Mn	1.66±0.24	0.60±0.35	10.0	1.11±0.35	1.09±0.18	2.24 ± 0.22	0.64±0.06	3.2±0.6	
Ni	0.42±0.27 *	1.09±0.05 *	0.2	1.07±0.06 *	0.54±0.16		0.26±0.13	2.24±0.18	
Rb	21.9±4.3	19.3±2.4		33.9±1.2	21.9±0.4				2.0
S	11000 ± 2000	9304 ± 259		8723 ± 226	10412±54				
Sr	2.8 ± 0.3	3.5 ± 0.8		2.4 ± 0.3	2.7 ± 0.3			194±31.1	
Zn	23.0±1.2	32.4±2.6	18.2÷37.2	27.3±1.4	27.5±4.7	9.29 ± 1.25	24±6	113.4±17.1	80
Ca	1720±250	1125±174		859±114	1452±34			4911±119	
Mg	1040±110	1066±66		1325±54	1261±29			1484±103	
Na	2770±90	4836±648		3438±258	2778±42			5444±495	
P	9500±500	7946±293		9329±211	9289±63			9977±12.37	
Cl	2800 ± 200	2499 ± 404		2074 ± 157	2494± 24				
Si		356.9 ± 6.7		33.7 ± 15.3	106±8			6.3±0.1	
Br	49 ± 5	23.3 ± 5.7		99±6	55±0.2				

Табл. 2. Содержание элементов в мышцах различных рыб, мг/кг сухого веса. Место отбора – Чивыркуйский залив.

Элемент	гольян*		омуль*		окунь*		плотва	
	РФА	[Леонова, 2004]	РФА	[Леонова, 2004]	РФА	[Леонова, 2004]	РФА	[Леонова, 2004]
Na	6184±182		4840±118	3166±171	4229±163	2600±204	3000±500	5750±531
Mg	820±21	32.70±	1108±23	2700±307	1454±50	1933±1160	1250±80	2750
Al	43±3	2.43±	41±3	105±51	26±4	0.9±0.3	11±4	46
Si	145±4		159±4	968±354	82±10	7.5±1.8	33±9	550±437
P	11328±317		8732±168	6333±341	8618±278	3500±341	8710±390	2500±625
S	6762±110		6182±73		9176±270		8310±340	
Cl	3032±94		3492±125		2289±96		1660±370	
K	8730±150		14052±210		13620±336		14800±400	
Ca	13100±210		740±10	6333±341	1268±30	1000±546	830±80	2500
Mn	3.65±0.67	0.22	1.34±0.42	3.3±1.8	0.66±0.22	2.4±1.0	1.03±0.08	
Fe	68±1	3.14	35±8	146±20.5	62±1	55.0±13.6	26±6	345
Ni	0.80±0.02		1.05±0.07	0.39±0.08	0.92±0.04	0.3±0.1	1.08±0.11	1.7
Zn	22.30±0.71	0.72	24.4±0.8	12.6±0.7	13.16±0.05	27.3±9.5	39.7±6.6	475
Rb	1.6±0.1		26.1±1.4		2.4±0.2		9.1±1.1	
Sr	11.7±0.1		3.2±0.2	52±2.7	0.5±0.1		3.1±1.1	

Таблица 3

Содержания элементов в планктоне, мг/кг сухого веса

Элемент	Байкал	Братское водохранилище	Элемент	Байкал	Братское водохранилище
Na (%)	0.296	0.337	Mn млн⁻¹	34.4	79.1
Mg	0.184	0.141	Fe	472.9	965.1
Al млн⁻¹	369	973	Ni	1.4	2.8
Si	3934	90530	Cu	1.3	4.4
P (%)	0.957	0.370	Zn	30.8	34.2
S	0.491	0.206	Rb	8.4	5.6
Cl	0.165	0.131	Sr	7.5	61.4
K	0.526	0.262	Br	123.9	33.8
Ca	0.567	1.130			

Таблица 4

Коэффициенты парных корреляций для планктона

Пары элементов	Байкал	Братское водохранилище	Пары аналитов	Байкал	Братское водохранилище
Mn-Br	0.58	0.63	S - P	0.92	-0.95
Fe-Br	0.94	0.75	S - Cl	0.87	-1.00
Zn-Br	0.88	0.67	P - Cl	0.99	0.96
Rb-Br	0.84	0.09	Ca - P	1.00	0.99
Sr-Br	0.25	0.68	Al - Ca	0.97	0.99
Zn - Rb	0.84	0.19	Al - Na	0.93	0.99
Zn - Sr	0.20	0.52	Al - Si	0.97	0.98
Rb - Sr	0.26	0.57	Al - Sr	0.29	0.94
Fe - Zn	0.85	0.58	Ca - Na	0.96	0.97
Zn - Al	0.78	0.52	Ca - Si	1.00	1.00
Mn - Fe	0.68	0.90	Ca - Sr	0.25	0.94
Fe - Ni	0.20	0.14	Fe - K	0.99	0.99
Na - Cl	0.96	0.98	Fe - Mg	0.99	0.98
Na - K	0.96	0.98	Fe - P	0.99	0.97
Mg - Ca	1.00	0.99			

Интенсивности излучения аналитических линий элементов и фона измеряли в вакуумном режиме на рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия), во внутреннем объеме которого поддерживается температура 38°C.

В выборку градуировочных образцов были включены 16 излучателей из сертифицированных стандартных образцов биологических материалов, сертифицированных

молочных смесей и нейтральных материалов. Градуировочные функции были выбраны среди калибровок, реализуемых программным обеспечением S4 Pioneer. Содержания элементов Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K и Ca определяли способом α - коррекции, содержания Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr и Zr – способом стандарта фона [«SPECTRAPLUS», 2002].

Влияние неадекватности составов органической/биоорганической матриц СО и мускульной ткани рыб на результаты РФА тканей рыб пока не изучено. Допуская грубое подобие биоорганического состава сухого остатка коровьего молока и мускульных тканей рыб, можно ожидать, что систематическая погрешность, обусловленная этим эффектом, не будет превышать 8 % [Gunicheva, 2010].

Табл. 1, в которой РФА результаты мышц окуня, выловленного в контрастных по техногенной нагрузке местах отбора, сравниваются с литературными данными, даёт представление об информативности и качестве обсуждаемых данных. Табл. 2, где приводятся содержания элементов в мышцах различных рыб, выловленных в одном месте отбора, иллюстрирует возможности РФА для видового различия водных обитателей. Приведённые в табл. 3 РФА результаты содержаний элементов и в табл.4 значения коэффициентов парных корреляций для планктона не имеют аналогов и демонстрируют возможности РФА в расширении объектов исследования. В совокупности таблицы иллюстрируют многоплановость исследований по мониторингу водных экосистем с помощью рентгенофлуоресцентных данных.

Литература

- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
- Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. – Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГМ, 1997. – 234 с.
- Леонова Г.А. Биогеохимическая индикация загрязнения водных экосистем тяжелыми металлами // Водные ресурсы. 2004. Т. 31. № 2. С.215-222.2
- Моисеенко Т.И. Водная токсикология: Теоретические и прикладные аспекты. – М.: Наука, 2009. – 400 с.
- Мур Д.С., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. – М.: Мир, 1987. – 285 с.
- Немова Н.Н. Биохимические эффекты накопления ртути у рыбы. – М.: Наука, 2005. – 164 с.
- Руднева Н.А. Тяжелые металлы и микроэлементы в гидробионтах Байкальского региона. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН 2001. – 134 с.
- Сборник инструкций «SPECTRAPLUS» для пользователей спектрометра S4 EXPLORER. Karlsruhe: Bruker AXS Center. 2002.
- Телдешу Ю., Клер Э. Ядерные методы химического анализа окружающей среды. – М.: Химия, 1991. – 192 с.
- Grosheva E.I., Voronskaya G.N., Pastukhov M.V. // Aquatic Ecosystem. Health and Management Society. 2000. V. 2. № 2. P. 229-234.
- Gunicheva T.N. Advisability of X-ray fluorescence analysis of dry residue of cow milk applied to monitor environment. //X-Ray Spectrom. 2010. № 1. P. 22-27.