

УДК 543.544

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЛЬНА-ДОЛГУНЦА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

С. Л. БЕЛОПУХОВ, Н. КОРСУН*

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Приводятся данные исследования содержания некоторых химических элементов, в т. ч. тяжелых металлов, в растениях льна-долгунца сорта Могилевский на разных стадиях развития и переработки льна, в льноволокне, льносеменах, льняных тканях различными физико-химическими методами анализа. Показана возможность контроля в образцах более 30 химических элементов.

В настоящее время к продукции, получаемой из льна-долгунца, прежде всего, к льняной пряже и тканям, текстильным изделиям из льна, льновате, льняному маслу, предъявляются высокие требования по экологической безопасности. С 2002 г. вся продукция текстильной промышленности, поступающая на экспорт, должна иметь сертификат экологической безопасности, одним из параметров в котором будет содержание тяжелых металлов ниже предельно допустимых концентраций. В рам-

ках настоящей работы приведены исследования количественного определения примесей тяжелых металлов и других химических элементов в льносолеме, льноволокне, семенах, костре льна и оценка вклада загрязнения растений в конечной продукции льняной и текстильной промышленности, в сравнении с предельно допустимыми концентрациями согласно стандарту ЭКО-ТЕКС 100, ИСО-9000 и ИСО-14000. В этих стандартах предусмотрено определение в тканях содержания остаточных

* Tectonic Capital, inc., USA

количеств As, Pb, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Hg.

Источниками загрязнения льна тяжелыми металлами могут быть почва, вода, воздух, куда токсиканты поступают в результате антропогенного воздействия на окружающую среду. Кроме того, при выращивании льна используют минеральные удобрения и регуляторы роста с добавками цинка, кобальта, меди и других металлов, которые способны, с одной стороны, повышать урожайность культуры, но, с другой — переходить в растения либо влиять на скорость перехода металлов из объектов окружающей среды в растение [1]. Известно также, что лен способен накапливать тяжелые металлы, такие как кадмий (Cd), свинец (Pb), медь (Cu), и это его свойство в некоторых случаях используют для очистки почвы, загрязненной металлами [2]. Другими источниками загрязнений токсичными примесями изделий из льна являются технологические процессы при подготовке к прядению, крашению и производстве льняных тканей [3]. Изучение миграции, трансформации и аккумуляции тяжелых металлов и других примесей в растениях льна и при его переработке является важной задачей для последующего контроля качества продукции.

Методика

Содержание химических элементов определяли методами активационного анализа и у-спектрометрии, спектральным анализом в активированной дуге переменного тока [4]. Активацию образцов проводили тепловыми нейтронами, плотность потока $2,010^{13}$ нейтр/см²·с. Время активации при определении короткоживущих изотопов составляла 1 ч, долгоживущих 24-70 ч. Гамма-спектры образцов получены с использованием гамма-спектрометрического комплекса с детектором, содержащим кристалл из высокочистого германия объемом 155 см³. При анализе в активированной дуге переменного тока исследуемые образцы в виде порошка смешивали в соотношении 1:1 со спектрально чистым угольным порошком.

Для оценки количественного содержания химических элементов в образцах проводили сравнение со спектрами стандартных образцов с известным содержанием элементов в идентичных экспериментальных условиях. Чувствительность линий в дуге при исследовании спектральным методом составила: для Си — 0,0003%, Si, Ca, Mg, Ti, Fe — 0,001%, Pb — 0,003%, Sb — 0,01%, As — 0,03%.

Образцы семян, льноволокна и костры получены из льна-долгунца сорта Могилевский, выращенного в сельскохозяйственном предприятии им. Жегунова Тверской обл. в 2000–2001 гг. Площадь посевов 70 га. Сроки сева 6–10 мая, теребления 5–9 августа. Урожайность льносемян составила 4,5 ц/га, льнотресты — 24 ц/га, средний номер льнотресты — 1,25, общий выход льноволокна — 22,9%. Почва дерново-подзолистая тяжелосуглинистая на тяжелом покровном суглинке. Агрохимическая характеристика пахотного слоя поля (0 — 20 см): содержание гумуса (по Тюрину) — 1,7%, $pH_{КС}$ 5,9, гидrolитическая кислотность (по Каппену) — 2,95 мг-экв/100 г, сумма поглощенных оснований (по Каппену-Гильковицу) — 5,09 мг-экв/100 г, содержание подвижного фосфора (по Кирсанову) — 20,1 мг, обменного калия (по Масловой) — 12,9 мг/100 г, минерального азота (нитратная и аммиачная формы) — 3,12 мг/100 г.

В качестве образцов для химического анализа ткани выбрана ткань 100% лен артикул 8С-137 производства Яковлевской мануфактуры из пряжи № 30 по основе и по утку, изготовленной из длинного чесаного льноволокна № 18 и № 20, числом

нитей на 10 см: по основе — 193 ± 4 , по утку — 15915 и весом — 120 ± 8 г/см².

Результаты

Результаты расшифровки спектров и данные о содержании химических элементов в образцах льняного волокна, костре, семенах и ткани приведены в табл. 1 и 2. Так, результаты по определению в образцах Fe, Cu, Sb, полученные разными методами анализа, хорошо коррелируют между собой В исследованных образцах в макроколичествах (>200 мг/кг) присутствуют следующие элементы: K, Na, Ca, Mg, Si, Fe. Остальные элементы можно разделить на несколько групп: присутствуют в концентрациях 20–200 мг/кг (Ba, Mn), 1–20 мг/кг (Ti, Zn, Cr, Sn, Rb, Ce), 0,1–1 мг/кг (Cu, Co, Sb, Cs, Hf, Th, Sc, Pb, Eu), <0,1 мг/кг (Cd, Yb, Lu, Ta, As). Концентрации неодима и лантана находятся ниже предела обнаружения методом нейтронной активации и гамма-спектрометрии (<3 мг/кг). Аналитические линии мышьяка не обнаружены (в пределах чувствительности метода активации образцов в дуге переменного тока ~0,01%).

Для сравнения результатов по накоплению химических элементов в отдельных частях растений на рисунке

**Химический состав льна и продуктов его переработки
по результатам спектрального анализа**

Химический элемент	Длина волны, 10^{-7} м	Содержание элемента в пересчете на сухое вещество, мг/кг			
		волокно	костра	семена	ткань
Fe	3,0206 2,5994	1700±190	3500±300	2000±200	3000±350
Pb	4,0578 2,8020	0,24±0,03	0,17±0,02	0,11±0,01	0,23±0,02
Cu	3,2475 3,2740	0,44±0,04	0,59±0,04	0,27±0,02	0,84±0,05
Sb	2,5981 2,8779	0,53±0,11	1,09±0,12	0,34±0,09	0,20±0,06
As	2,3498 2,2881	<0,03	0,04±0,02	<0,03	<0,03
Ti	3,3490 3,3728	1,3±0,2	1,6±0,1	0,8±0,1	1,1±0,1
Mg	2,8521 2,7955	4900±300	6800±400	4800±350	4100±200
Ca	3,9337 3,9685	2000±150	2900±200	1900±180	2300±200
Si	2,8816 2,5161	1540±150	1950±200	1800±180	1700±150

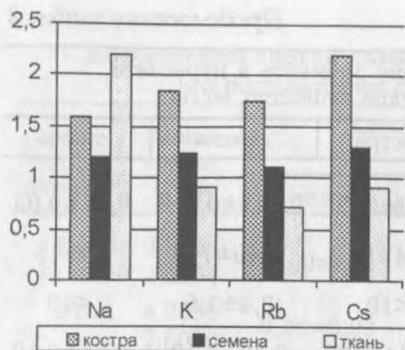
Т а б л и ц а 2

**Химический состав льна и продуктов его переработки
по результатам нейтронно-активационного анализа**

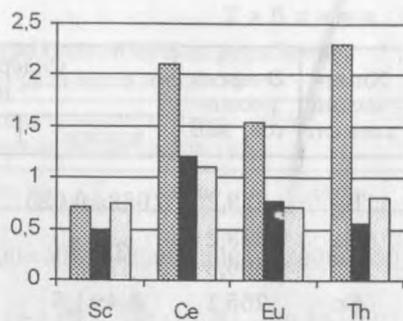
Химический элемент	Энергия γ -квантов, кэВ	Содержание элемента в пересчете на сухое вещество, мг/кг			
		волокно	костра	семена	ткань
K	1524,7	8500±900	16000±2000	11000±1200	7600±800
Na	1368,6	930±80	1450±110	1070 ±90	2020±180
Fe	1099,2 1291,6	1790±130	3800±220	2090±150	3520±230
Zn	1115,5	12±1	20±2	15±2	24±4
Co	1173,2 1332,5	0,42±0,04	0,93±0,10	0,49±0,06	0,31±0,03
Cr	320,1	6,9±0,6	12,4±1,0	5,7±0,6	18,1±1,2

Продолжение табл. 2

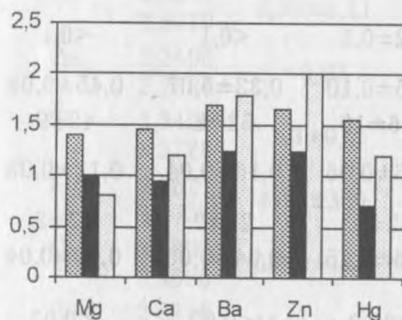
Химический элемент	Энергия γ -квантов, кэВ	Содержание элемента в пересчете на сухое вещество, мг/кг			
		волокно	костра	семена	ткань
Hg	279,2	0,058±0,025	0,09±0,12	0,041±0,018	0,07±0,03
Ba	373,2 496,3	32±7	54±9	40±7	60±15
Sn	255,1	5,4±1,6	<10	3,4±1,5	<10
Sb	722,8 1691,0	0,60±0,15	0,96±0,20	0,30±0,10	0,25±0,10
As	595,9 634,8	<1000	<2500	<1000	<1000
Cd	1066,0 1234,6	<0,05	0,2±0,1	<0,1	<0,1
Cu		0,53±0,09	0,75±0,10	0,33±0,07	0,45±0,08
Mn	846,7	86±9	116±10	52±8	49±9
Cs	604,7 661,7	0,12±0,04	0,26±0,06	0,16±0,04	0,11±0,03
Rb	1076,6	18±2	32±4	20±2	13±2
Hf	482,2	0,26±0,05	1,06±0,15	0,34±0,05	0,30±0,04
Ta	1189,0 1221,4 1231,0	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
La	487,0 815,8 1596,5	<3	<2	1,7±0,6	<2
Ce	165,8	2,4±0,3	5,0±0,5	2,9±0,3	2,6±0,3
Lu	208,4 413,7	<0,01	0,016±0,005	<0,01	<0,01
Th	459,2	0,31±0,05	0,72±0,09	0,17±0,03	0,26±0,08
Sc	889,3 1120,5	0,39±0,02	0,24±0,02	0,18±0,02	0,29±0,04
Eu	344,3 1408,0	0,23±0,05	0,35±0,06	0,18±0,03	0,16±0,03
Nd	531,0	<4	<3	<3	<3
Yb	198,0 396,3	<0,1	<0,2	<0,1	<0,1



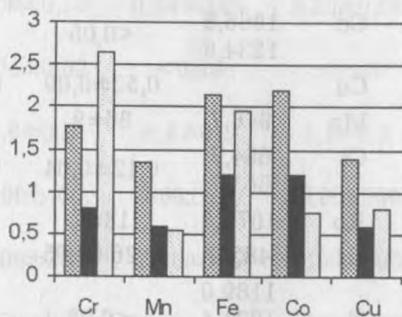
I группы относительно волокна



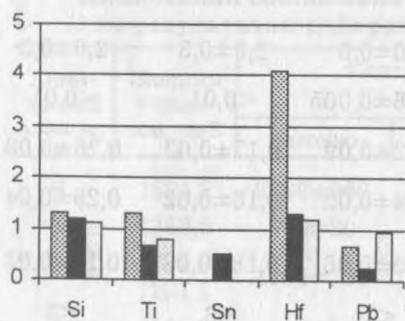
IV группы



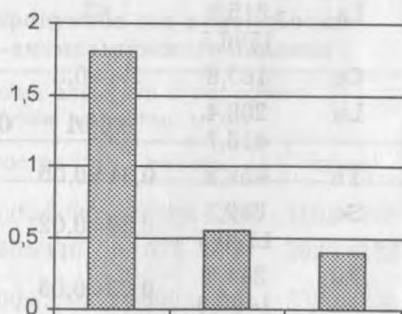
II группы относительно волокна



3-d — элементов IV периода



III группы



сурьмы

Коэффициенты распределения элементов

приведены коэффициенты распределения элемента (K_v) относительно его содержания в волокне:

$$K_v = C_{\text{обр}} / C_{\text{вол}}$$

где $C_{\text{обр}}$ — массовая доля химического элемента в анализируемом образце (костра, семена, ткань),

— массовая доля того же элемента в льноволокне. При $K_v > 1$ элемент концентрируется в образце, а при $K_v < 1$

— соответственно в волокне. Изменение коэффициентов распределения свидетельствует о тенденциях в изменении химического состава в той или иной части растения относительно волокна или же о качестве волокна.

Коэффициенты распределения элементов IA группы — натрия, калия, рубидия и цезия находятся в интервале 1,5-2,2 — для костры и 1,1-1,4 — для семян. Наибольший разброс K наблюдается для ткани, где $K > 2$ по натрию и $K < 1$ для калия, рубидия и цезия, что может быть связано с процессами подготовки, отбеливания и обработки ткани в процессе изготовления.

Для коэффициентов распределения элементов IIА группы с увеличением порядкового номера наблюдается рост K для всех изученных объектов. $K < 1$ для магния в

ткани и $K=1,9$ для бария в ткани. Коэффициенты распределения для цинка и ртути — элементов побочной подгруппы — минимальный $K=0,65$ для Hg в семенах и максимальный — $K=2,0$ для Zn в ткани.

Коэффициенты распределения элементов III группы проявляют общую закономерность и $K < 1$ (для Sc, Eй, Th), за исключением церия, где K близок к 1. По церию, европию и торию $K > 1,5$ для костры, что свидетельствует о накоплении в ней этих элементов по сравнению с льноволокном.

Максимальное значение коэффициента распределения из элементов IV группы имеет гафний, и он концентрируется в костре. Для всех других элементов значения K либо меньше, либо близки к единице. Минимальный $K=0,5$ наблюдается в семенах для титана, олова и свинца.

Коэффициенты распределения d-элементов IV периода имеют максимальные значения для костры (для всех элементов $K > 1$). В семенах значения $K < 1$ или $K < 1$. В ткани максимальные K ($K > 2$) наблюдаются для хрома, железа и цинка, минимальные ($K < 0,5$) — для марганца, кобальта и меди.

Коэффициенты распределения сурьмы показывают,

что менее всего загрязнены этим элементом семена и ткань, а в большей степени — костра.

Выводы

1. Метод активации образцов нейтронами и в дуге переменного тока позволяет определять в льноволокне, семенах, костре и тканях с предварительной пробоподготовкой более 30 химических элементов с пределами обнаружения до Ю¹⁰ г/г.

2. В семенах льна по сравнению с льноволокном наблюдается концентрирование К, Cs, Hf, Fe, Co.

3. В исследованных образцах костры по сравнению с льноволокном концентрируются Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Zn, Hg, Se, Eu, Th, Hf, Sr, Mn, Fe, Co, Cu, Sb.

4. В представленных образцах ткани содержание токсичных микроэлементов ниже ПДК, а Na, Ba, Zn, Sr, Fe в большей степени перераспределяются в ткань, чем в льноволокно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Живетин В. В.* Система проектирования основных направлений развития экономики на примере льняного комплекса России. М., Информ-Знание, 2000. — 2. *Козловски Р., Мание С., Козловска Я.* Современное положение и перспективы на будущее для льна и пеньки на рубеже XX и XXI веков. — Тез. докл. науч.-практ. конфер. «Лен на пороге XXI века» 1-3 марта 2000 г., Вологда, 2000, с. 10-30. — 3. *Пешикова А. В., Кундий С. А., Шибашова С. Ю.* Ферментативная расшлихтовка в технологиях подготовки льняных тканей. — Текстильная пром-сть, 1999, № 1, с. 13-15. — 4. *Ягодин Б. А., Белопухова Ю. Б. и др.* Применение нейтронно-активационного метода для анализа зерна гречихи. — Изв. ТСХА, 1988, вып. 4, с. 196—199.

*Статья поступила
5 сентября 2002 г.*

SUMMARY

In «Ilona» variety of fiber flax plants investigations of chemical composition of soils and content of chemical elements including heavy metals have been conducted. Coefficients of withdrawing metals from soil by flax plants are calculated.