

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИМ ПРОБЛЕМАМ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

УДК {581.5:546.815}:502.175

ПРИМЕНЕНИЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ ФИТОЭКСТРАКЦИИ СВИНЦА И КАДМИЯ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

А.В. Лундман, старший преподаватель, Л.В. Шведова, доцент, Н.В. Тукумова, доцент, А.П. Куприяновская, доцент, А.В. Невский, заведующий кафедрой Ивановский государственный химико-технологический университет
e-mail: nevsky@isuct.ru

В работе изучено влияние янтарной кислоты на миграционные свойства свинца и кадмия в системе «почва-растения». Установлено, что внесение в почву активатора – янтарной кислоты повышает эффективность процесса фитоэкстракции свинца и кадмия. Установлены оптимальные условия применения янтарной кислоты в качестве активатора процесса.

Succinic acid influence on migration properties of lead and cadmium in soil-plant system has been investigated. It has been shown that the addition the activator (succinic acid) into soil increases the efficiency of phytoextraction of lead and cadmium. The optimum conditions of succinic acid usage as the process activator have been established.

Ключевые слова: фитоэкстракция, биологическое поглощение, тяжелые металлы, янтарная кислота.

Key words: phytoextraction, biological absorption, heavy metals, succinic acid

Фиторемедиация – современная, активно развивающаяся биотехнология восстановления компонентов окружающей среды. Однако, при всех ее преимуществах, на сегодняшний день она является во многом «стихийной», не вполне прогнозируемой технологией. Это связано, в первую очередь, с ограниченностью в этой области фундаментальных знаний, с недостаточным уровнем исследования протекающих процессов.

Известно, что тяжелые металлы (ТМ) (а среди них особенно – свинец и кадмий) являются одними из критериальных загрязняющих веществ. Они хорошо адсорбируются и накапливаются в верхнем слое почвы, особенно при высоком содержании гумуса за счет образования устойчивых комплексов с гуминовыми кислотами. Соединения ТМ довольно устойчивы и долго сохраняют свои токсические свойства, оказывая негативное воздействие как на биоту почвы, так и на растения, произрастающие на ней. Однако некоторые растения довольно устойчивы к загрязнению почвы ТМ и могут накапливать их в своей биомассе. Ранее нами было показано, что такими свойствами обладают салат листовой *Lepidium sativum*, овёс посевной *Avena sativa* L. и горчица полевая *Sinapis arvensis* L [1].

В литературе [2] имеются сведения, что некоторые органические кислоты (аскорбиновая, щавелевая) повышают устойчивость растений к действию фитотоксикантов, как за счёт перевода их в малоподвижные в почве формы, так и за счёт перевода их в физиологически мало активное соединение, накапливающееся в самом растении. Известно, что янтарная кислота (ЯК), как физиологически активное вещество, находит применение в качестве биостимулятора роста сельскохозяйственных растений. В работе [3] найдено, что ионы свинца и кадмия образуют с янтарной кислотой устойчивые водорастворимые комплексы.

Цель настоящей работы – изучение влияния янтарной кислоты на миграционные свойства свинца и кадмия в системе «почва-растение».

Для решения конкретных задач по достижению поставленной цели нами была отобрана почва с «условно» чистой загородной территории, далее она была подготовлена к проведению эксперимента, проведен ее анализ для установления показателей, оказывающих влияние на миграционные свойства металлов по известным методикам [4], а также установлено фоновое содержание разных форм свинца и кадмия в исходной почве. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица. 1. Характеристика почвы, используемой в настоящей работе.

№	Определяемый показатель	Ед. измерения	Диапазон значений
1.	Содержание физической глины (частиц размером менее 0.01 мм)	%	32 ÷ 35
2.	Актуальная кислотность (рН водной вытяжки)	ед. рН	5.9 ÷ 6.6
3.	Сумма обменных оснований	мг-экв на 100 г почвы	15 ÷ 19
4.	Содержание гумуса	%	4.0 ÷ 4.7
5.	Емкость катионного обмена	мг-экв на 100 г почвы	18.7 ÷ 24.4
6.	Степень насыщенности основаниями	%	78 ÷ 80
7.	Валовое содержание кадмия (Cd) в почве	мг/кг	0.05 ÷ 0.06
8.	Валовое содержание свинца (Pb) в почве	мг/кг	5.80 ÷ 6.20

Как показывают результаты анализа механических и физико-химических свойств, исполь-

зуемая почва относится к слабокислой суглинистой почве. Эти почвы обладают умеренной спо-

способностью связывать ТМ в малоподвижную форму.

В соответствии с данными [5] предельно допустимая концентрация в почве, ПДК_п, для кадмия равна: ПДК^{Cd}_п = 0.5 мг/кг, а для свинца: ПДК^{Pb}_п = 20 мг/кг; Таким образом, почву, используемую для дальнейших исследований, по содержанию свинца и кадмия можно считать «условно» чистой.



Фото 1. Внешний вид горчицы полевой в конце эксперимента при загрязнении почвы свинцом: 1 – условно чистая почва; 2 – почва с добавлением янтарной кислоты (0.383 ммоль/кг); 3 – почва с добавлением свинца (0.383 мг-атом/кг); 4 – почва с добавлением свинца и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:0.5; 5 – почва с добавлением свинца и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:1; 6 – почва с добавлением свинца и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:2; 7 – почва с добавлением свинца и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:5.



Фото 2. Внешний вид горчицы полевой в конце эксперимента при загрязнении почвы кадмием: 1 – условно чистая почва; 2 – почва с добавлением янтарной кислоты (0.018 ммоль/кг); 8 – почва с добавлением кадмия (0.018 мг-атом/кг); 9 – почва с добавлением кадмия и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:0.5; 10 – почва с добавлением кадмия и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:1; 11 – почва с добавлением кадмия и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:2; 12 – почва с добавлением кадмия и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:5.

В лабораторных условиях по стандартной методике [6] в течение двух месяцев выращивали салат, овес и горчицу. В почву в начале эксперимента вносили постоянное количество нитрата свинца или кадмия, равное 4 ПДК_п, и различное количество янтарной кислоты при мольном соотношении ТМ к ЯК, равном 1:0.5; 1:1; 1:2 и 1:5. Параллельно проводили исследования по выращиванию растений на «условно

чистой» почве, на почве, в которую вносили только янтарную кислоту, на почвах, загрязненных свинцом или кадмием без добавления янтарной кислоты. На фото 1 и 2, в качестве примера, приведен внешний вид горчицы полевой в конце эксперимента.

После окончания эксперимента растения выкапывали, взвешивали, высушивали и взвешивали повторно. Навеску воздушно-сухой массы растения подвергали «мокрому» озолению по методике [7] и определяли концентрацию свинца или кадмия в биомассе исследуемого растения атомно-абсорбционным методом.

Для оценки влияния янтарной кислоты, внесенной в почву, загрязнённой ТМ, на биомассу исследуемых растений, использовали относительный показатель – фитотоксический эффект (ФЭ) [8]. Он характеризует долю снижения биомассы растений, выращенных на загрязнённой почве, относительно биомассы растений, выращенных на условно чистой почве. Полученные результаты представлены на рис. 1.

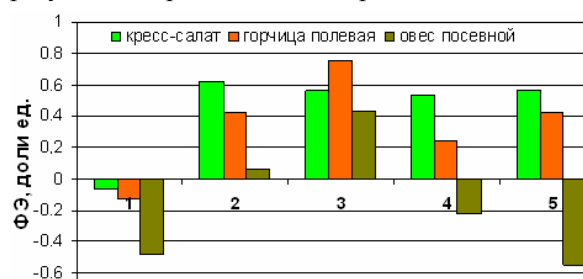


Рис. 1. Фитотоксический эффект при выращивании растений на почвах, загрязнённых свинцом или кадмием без янтарной кислоты и при её добавлении: 1 – почва, содержащая янтарную кислоту (0.383 ммоль/кг); 2 – почва, содержащая свинец (0.383 мг-атом/кг); 3 – почва, содержащая кадмий (0.018 мг-атом/кг); 4 – почва, содержащая свинец и янтарную кислоту в мольном соотношении 1:1; 5 – почва, содержащая кадмий и янтарную кислоту в соотношении 1:1.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при добавлении в почву только янтарной кислоты наблюдается увеличение биомассы у всех исследуемых растений по сравнению с контрольным образцом, что подтверждает физиологическую активность этой кислоты. При добавлении в почву, содержащей свинец или кадмий, янтарной кислоты растения становятся более устойчивыми к токсическому действию металлов. Янтарная кислота стимулирует накопление растениями биомассы и повышает устойчивость растений к загрязнению почвы как свинцом (4ПДК_п), так и кадмием практически во всем исследуемом диапазоне концентраций янтарной кислоты. В большей степени повышение устойчивости растений, выращенных на загрязнённой почве, наблюдается при внесении в почву янтарной кислоты для свинца и кадмия в соотношении 1:1.

Влияние янтарной кислоты на устойчивость исследуемых растений, выращенных на почвах, загрязнённых свинцом или кадмием, может быть связано либо с образованием в почве

малоподвижных форм Pb и Cd, либо, при поступлении их в растения, с повышением защитных реакций растения на токсическое действие металлов. Для установления причины повышения сопротивляемости растений действию металлов, содержание свинца и кадмия в воздушно-сухой массе растений было определено атомно-абсорбционным методом по методике [7].

На рис. 2 представлены данные о концентрации свинца и кадмия в исследуемых растениях.

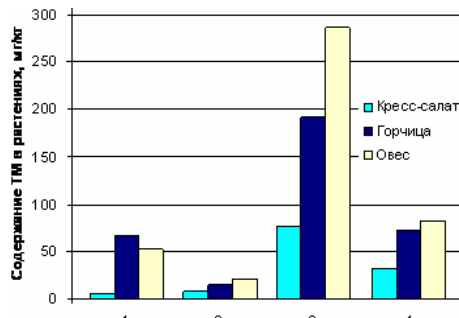


Рис. 2. Концентрация свинца и кадмия в исследуемых растениях, выращенных на почве, содержащей: при содержании в почве: 1 – только свинца (4ПДК_П); 2 – только кадмия (4ПДК_П); 3 – свинца и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:1; 4 – кадмия и янтарной кислоты в мольном соотношении 1:1.

По-видимому, янтарная кислота, образуя со свинцом и кадмием растворимые в почвенном питательном растворе комплексы, облегчает миграцию металлов в растения. Известно [9], что, например, при недостатке в растениях железа их корни выделяют в почву так называемые фитосидерофоры, которые переводят в растворимое состояние железосодержащие в почве минералы и заодно способствуют миграции в растения меди, цинка, марганца. Перенос ТМ из почвы в растения, по данным авторов [10], связан с перемещением по сосудистой системе растений комплексных соединений металлов с органическими веществами: с оксикислотами – лимонной, щавелевой, малеиновой или с аминокислотами – аспарагином, глутамином, гистидином.

В основе токсического влияния ТМ на растения лежит их денатурирующее действие на белки, ответственные за метаболические процессы. Механизм детоксикации металлов в самом растении, по-видимому, определяется образованием комплексов свинца и кадмия с янтарной кислотой, что способствует уменьшению проходимости металлов через мембраны клеток, их депонированию в вакуолях. В работе [10] установлено, что накопление ионов металлов в растениях происходит в свободном пространстве клеточной стенки и в значительной степени зависит от количества гистидильных групп белков, а также карбоксильных групп, размещенных на поверхности пектинов.

Для оценки степени извлечения Pb и Cd из почвы растениями использовали коэффициент биологического поглощения (A_x), показывающий долю металла, перешедшего из загрязнен-

ной почвы в растение за один цикл его выращивания [8].

На рис. 3 и 4 для исследуемых растений приведены значения коэффициента биологического поглощения свинца (кадмия) из почвы, содержащей постоянное количество свинца и разное количество янтарной кислоты.



Рис. 3. Коэффициент биологического поглощения свинца растениями, выращенными на загрязненной почве при внесении в нее разных количеств янтарной кислоты: при содержании в почве: 1 – только нитрата свинца (4ПДК_П); 2; 3; 4; 5 – постоянном количестве свинца (4ПДК_П) и различным количестве янтарной кислоты в мольном соотношении, соответственно, 1:0.5; 1:1; 1:2; 1:5.

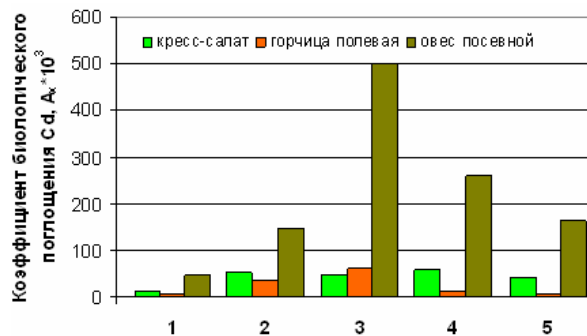


Рис. 4. Коэффициент биологического поглощения кадмия растениями, выращенными на загрязненной почве при внесении в нее разных количеств янтарной кислоты: при содержании в почве: 1 – только кадмия (4ПДК_П); 2; 3; 4; 5 – постоянном количестве кадмия (4ПДК_П) и различным количестве янтарной кислоты в мольном соотношении, соответственно, 1:0.5; 1:1; 1:2; 1:5.

Анализ экспериментальных и расчетных данных показывает, что в присутствии в почве янтарной кислоты повышается степень извлечения свинца всеми исследуемыми растениями. Это может быть связано как с анатомо-морфологическими особенностями, так и с физиолого-биохимическими свойствами, зависящими от индивидуальных особенностей метаболизма растения, скоростью протекания биохимических реакций, направленных на связывание токсикантов, например, белками цитоплазмы.

Коэффициент биологического поглощения кадмия из почвы в присутствии янтарной кислоты примерно на порядок выше, чем этот же показатель для свинца. Это можно, по-видимому, объяснить образованием более устойчивых комплексов кадмия с янтарной кислотой, что способствует увеличению мобильности этого металла и повышению его миграции в системе «почва-растение». Авторы [11] нашли, что высокие концентрации Cd в растениях связаны с

возникновением в вакуолях образований, аккумулирующихся в виде аморфных кристаллов размером 150 мкм. Овес посевной, как и свинец, извлекает кадмий из почвы лучше остальных растений при равных условиях, что связано с морфологическими особенностями этого растения.

В работе было изучено влияние на рост и развитие овса внесения в почву обоих металлов и янтарной кислоты. На рис. 5 приведены значения коэффициента биологического поглощения металлов овсом (A_x), выращенном на почве, загрязненной свинцом и/или кадмием в присутствии янтарной кислоты.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при загрязнении почвы совместно свинцом и кадмием с добавлением янтарной кислоты снижается степень извлечения обоих металлов по сравнению с их накоплением в биомассе овса посевного, выращенного на почвах, содержащих только один металл. Увеличение или снижение числа поступающих в растение ионов определенного элемента в присутствии других ионов или молекул может обусловить неаддитивный биологический эффект, в случае сочетанного действия ТМ. Встречаются случаи проявления синергизма при одновременном поступлении в растения нескольких металлов. В данной работе снижение степени извлечения свинца из почвы при внесении в нее янтарной кислоты и кадмия может быть обусловлено перераспределением соотношений между различными формами нахождения свинца и кадмия, как в связанном виде, так и в почвенном растворе. Какая доля ионов данного металла окажется в трудно усваиваемом растением виде, а какая – в доступном, связанным с

органическими молекулами, зависит от химических свойств элемента.

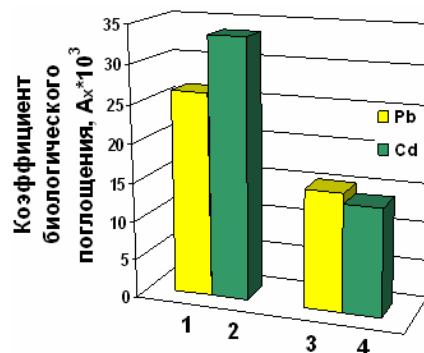


Рис. 5. Коэффициенты биологического поглощения свинца и кадмия овсом, выращенным на почве при внесении: 1 – только свинца и янтарной кислоты в соотношении 1:1; 2 – только кадмия и янтарной кислоты в соотношении 1:1; 3, 4 – при внесении в почву одновременно свинца, кадмия и янтарной кислоты.

Данный эксперимент был повторен в условиях, приближенных к полевым. На почвах (средний суглинок) при совместном присутствии свинца, кадмия и янтарной кислоты в течение летнего вегетативного периода выращивали анализируемые ранее растения. Коэффициент биологического поглощения свинца для овса посевного, кресс-салата и горчицы посевной соответственно составил 0.041, 0.02 и 0.06; для кадмия – 1.41; 0.11; 0.3. Степень извлечения свинца и кадмия из почв растениями, выращенными в естественных условиях, возрастает по сравнению с аналогичным экспериментом в лабораторных условиях. Данный факт может быть связан с обеспечением более благоприятных условий роста и развития растений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Фиторемедиация почв, содержащих тяжелые металлы / А. В. Линдиман, Л. В. Шведова, Н. В. Тукумова, А. В. Невский // Экология и промышленность России. – 2008. – № 9. – С. 45–47.
2. Губанов, Л. Н. Использование осадков городских сточных вод Нижнего Новгорода для повышения плодородия почв / Л. Н. Губанов, А. В. Котов, Д. В. Бояркин // Экологические технологии и инновации. – 2005. – № 5. – С. 66–69.
3. Васильев, В. П. Взаимодействие ионов кадмия и свинца с янтарной кислотой в водном растворе / В. П. Васильев, Г. А. Зайцева, Н. В. Тукумова // Журн. неорг. химии. – 1997. – Т. 42, № 2. – С. 229–232.
4. Фомин, Г. С. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам : Справочник / Г. С. Фомин, А. Г. Фомин. – М. : Протектор, 2001. – 300 с.
5. Беспаятнов, Г. П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде : Справочник / Г. П. Беспаятнов, А. Ю. Кротов. – Л. : Химия, 1985. – 528 с.
6. Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами / Под ред. Н. Г. Зырина, С. Г. Малахова. – М. : Гидрометиздат, 1981. – 108 с.
7. Методические рекомендации по спектрометрическому определению тяжелых металлов в объектах окружающей среды, полимерах и биологических материалах. – Одесса : Одесский филиал НИИ гигиены водного транспорта, 1986. – 132 с.
8. Барсукова, В. С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам : Аналит. обзор / В. С. Барсукова. – Новосибирск : СО РАН, Ин-т почвоведения и агрохимии. Сер. «Экология». Вып. 47, 1997. – 63 с.
9. Елькина, Г. Я. Влияние тяжелых металлов на урожайность и физиолого-биохимические показатели овса / Г. Я. Елькина, Г. Н. Табаленкова, С. В. Куренкова // Агрохимия. – 2001. – Т. 8. – С. 73–78.
10. Водяницкий, Ю. Н. Выявление техногенности химических элементов в почвах / Ю. Н. Водяницкий, В. В. Большаков // Антропогенная деградация почвенного покрова и меры ее предупреждения: материалы Всерос. конф., посвященной 25-летию ПНБР ДНЦ РАН, 1–4 июня 1998. – М., 1998. – Т. 2. – С. 116–119.
11. Lambers, H. Plant Physiological Ecology // H. Lambers, F. S. Chapin, T. L. Pons. – NY : Springer, 1998. – 540 p.