



Применение метода фитоэкстракции для очистки загрязненных тяжелыми металлами почв

К. Гул
Г.Ж.Турметова
А.К.Убайдуллаева
Г.А.Бабаева

Международный Казахско-Турецкий университет им. А.Ясави, Туркестан, Казахстан.

Аннотация

Фитоэкстракция – рациональный метод использования растений с высокой биомассой для очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами. Данная научная работа выполнялась в целях выяснения влияния фитоэкстракции, методов фитоэкстракции, насколько исследуемые растения кукуруза (*Zea mays*) и подсолнух (*Helianthus annuus*) аккумулировали свинец, а также для определения степени очистки почв от металлов, введением концентрированных растворов ЭДТА и ДТПА. В ходе этой работы кукуруза (*Zea mays*) и подсолнух (*Helianthus annuus*) выращивались в загрязненной свинцом почве, с внесением концентрированных (0, 4, 8 ммоль/кг) растворов ЭДТА и ДТПА. Добавление хелатов ускорило процесс экстракции свинца из почвы путем образования коллоидных растворов и внедрение их в растения. По результатам проведенных опытов мы видим разницу в пропорциях по содержанию свинца в почве и в растениях, в последних содержание свинца увеличилось у подсолнуха (*Helianthus annuus*) в 19 раз, и у кукурузы (*Zea mays*) в 11 раз, по сравнению с контрольным вариантом.

Ключевые слова: хелаты, кукуруза, подсолнух, свинец, фитоэкстракция

Application of Phytoextraction Methods to Clean Heavy Metals in Contaminated Soil

Abstract

Chemically enhanced phytoextraction has been proposed as an effective approach to removing heavy metals from contaminated soil through the use of high biomass plants. This research is to test the effect of the applications of EDTA and DTPA (0, 4, 8 mmol kg⁻¹) on the phytoextraction of maize (*Zea mays*) and sunflower (*Helianthus annuus*) grown in Pb contaminated soil. The addition of a chelate, 8 mmol/kg ethylenediamine-tetracetic acid (EDTA), increased the proportion of phytoavailable Pb in the soil (dissolved in soil solution and exchangeable from soil colloids), and also their uptake by tested plants up to 11 times (*Zea mays*), 19 times (*H.annus*) respectively compared to the control.

Keywords: chelates, sun flower, maize, lead phytoextraction

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами (ТМ) является одной из важнейших экологических проблем. В почвах они присутствуют в различных химических формах и обладают разными физическими и химическими свойствами с точки зрения химического взаимодействия, мобильности, биологической доступности и потенциальной токсичности. Почва выполняет роль своеобразного барьера, ограничивающего поступление тяжелых металлов в воду, растения, организмы животных и человека [1].

На практике широкое практическое применение нашла динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и диэтилентриаимнпентауксусная кислота (ДТПА) за свою относительно невысокую стоимость и способность к образованию прочных комплексов со многими металлами в широком диапазоне pH. Проводимые лабораторные исследования по демеетализации естественно и искусственно загрязненных металлами почв с использованием ЭДТА, ДТПА, направлены на оптимизацию условий извлечения металлов. Имеются данные об использовании ЭДТА, ДТПА для ремедиации почв в реальных крупномасштабных условиях, и несколько проектов уже реализованы в этой области за рубежом [2].

Свинец — тяжёлый металл голубовато-серого цвета, очень пластичный. Свинец поступает в почву с удобрениями, орошаемой водой и пестицидами. В почве ряда территорий значительно превышены допустимые концентрации свинца. В основном, это территории, где размещены металлургические предприятия. Нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ загрязняющих почву определены совместным приказом Министерства здравоохранения РК от 30.01.2004 г. № 99 и Министерства охраны окружающей среды РК от 27.01.2004 г. № 21. Нормативы Pb в почве(мг/кг): Max-26,9; Min-2,5; Кларк-10; ПДК-32,0. Нормальное содержание свинца в надземных органах трав составляют, по данным исследователей от 1,5 мг/кг до 40,0 мг/кг сухой массы [9]. Растения, выросшие в загрязненных почвах представляют угрозу для окружающей среды. Повышенное содержание свинца оказывает негативное воздействие на людей и животных через пищевую цепь [3]. Есть много альтернативных методов очищения и предотвращения распространения загрязняющих веществ в почве. Наиболее приемлемым по значимости и экономической выгоды является очищение почвы от металлов с помощью растений. Для этого растения, способные впитывать в себя металлы, высаживаются в загрязненную почву. Металлы накапливаются в растениях, после их уборки, как в рудных месторождениях, металлы можно изъять путем химической переработки в качестве сырья [4].

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опытный почвенный материал был взят с посевных площадей кукурузы (*Z. mays*) и подсолнуха (*H. annuus*) в районе поселения Балабургом г.Кентау. Уровень загрязненности почв цинком- 472.9450 мг/кг, свинцом - 448.6450мг/кг. Исследование проводилось в 4 параллелях. В опытах в качестве проб были взяты кукуруза (*Zea mays* L.) гибридные сорта ‘‘Bora’’и подсолнух (*Helianthus annuus*) сорта ‘‘Tekirdac yerli’’.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ:

3.1. Влияние pH почвы на фитоэкстракцию растений кукурузы и подсолнуха, выращенных в почвах с внесением ЭДТА и ДТПА.

С увеличением вводимого количества ЭДТА и ДТПА показатели pH почвы понижались. Разница между самым высоким введенным количеством и показателем пробной почвы составляет 0.9 единиц (рис.1)

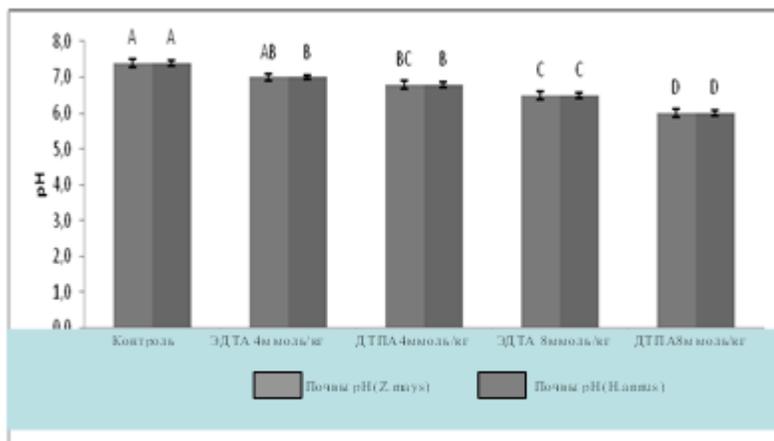


Рис - 1. Влияние pH почвы на ЭДТА и ДТПА

3.2. Влияние введенных в загрязненную свинцом почву ЭДТА и ДТПА на общее содержание свинца (Pb) и концентрацию подвижного свинца (Pb) в почве.

При введении в почву под кукурузой (*Z. mays*) ЭДТА дозой в 8 ммоль/кг по сравнению с пробой содержание свинца понизилось в 1,9 раза, а количество свинца в растении повысилось в 10,7 раза. Точно также при введении в почву под подсолнухом (*H. Annuus*) ЭДТА в количестве 8 ммоль/кг содержание свинца понизилось в 1,9 раза, а в растении его количество повысилось в 19,2 раза (Таблица 3.1).

Таблица 3.1. Влияние ЭДТА и ДТПА на общее содержание свинца в почве и в растениях кукурузе (*Z.mays*) и подсолнухе (*H.annuus*)

Дозы (ммоль/кг)	Почва (мг/кг)		Кукуруза (мг/кг)		Почва (мг/кг)		Подсолнух (мг/кг)
	Общее содержание Pb	Содержание подвижного Pb	Содержание Pb в растении	Содержание Pb в растении	Общее содержание Pb	Содержание подвижного Pb	Содержание Pb в растении
Контроль	428.0 A	45.0 A	21.0 D	21.0 D	439.0 A	46.0 A	11.0 D
ДТПА 4	380.0 AB	41.0 AB	66.0 C	66.0 C	394.0 AB	43.0 A	54.0 C
ДТПА 8	358.0 BC	39.0 AB	90.0 BC	90.0 BC	372.0 BC	41.0 A	77.0 C
EDTA 4	313.0 C	34.0 BC	135.0 AB	135.0 AB	327.0 C	36.0 AB	122.0 B
EDTA 8	224.0 D	25.0 C	224.0 A	224.0 A	237.0 D	27.0 B	211.0 A

P < 0.01

*Таблица 2. Сравнение доз по вертикали (по столбцу).

При повышении подвижного свинца в почве и содержания свинца в растении показатели общего количества свинца в почве понижаются.

В данном опыте в связи с уменьшением количества свинца в жидкой фазе почвы, содержание свинца в листьях и стеблях растений увеличилось.

3.3. Влияние количества ЭДТА и ДТПА, введенных в загрязненную свинцом почву на сухую корневую массу и наземную часть растений кукурузы (*Z.mays*) и подсолнуха (*H.annuus*).

В контрольном варианте наблюдается рост растений в условиях без токсического влияния ЭДТА и ДТПА (Табл.3.2.)

Повышение введения ЭДТА и ДТПА отрицательно влияет на интенсивный рост растений и наблюдается уменьшение растительной массы.

При проведении опытов с уменьшением влаги в растениях уменьшается сухая наземная растительная масса. Соответственно, с уменьшением влаги в корневой части, понижаются показатели количества сухой корневой массы (Таблица 3.2.).

3.4. Содержание свинца (Pb) в растениях кукурузе (*Z. mays*) и подсолнухе (*H. annuus*).

Фактор проходимости в кукурузе при введении 8 ммоль/кг ЭДТА составил 2.38; в подсолнухе - 1.92. Это показывает на интенсивную транспортировку свинца (Pb) от корней к листьям. А при остальных показателях количества ЭДТА, фактор проходимости не превышал 1.

Итак, по статистике наибольшее содержание свинца в растении наблюдалось при самом высоком показателе, количестве ЭДТА (8 ммоль/кг). Содержание свинца увеличивается в направлении корень < стебель < листья, что показывает на результативное прохождение фитоэкстракции. Содержание свинца в корневой части растений повысилось при количестве ЭДТА 4 ммоль/кг (Таблица 3.2-3.3.), что указывает на значительное влияние ЭДТА на интенсивное внедрение свинца в корневые клетки, а оттуда его транспортировку по стеблю в листовые пластинки.

В последнее время для очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами, применяются такие хелаты с кратковременной биодegradацией, как НТА (Nitrilotriacetic acid) жэне ЭДДС (Ethylenediamine-*N,N'*-disuccinic acid). В исследованиях Shen [7] по фитоэкстракции Pb у капусты наблюдалось повышенное влияние ЭДТА, чем НТА.

По исследованиям Shen [7] усвояемость свинца растениями зависит от активности вносимых в почву хелатов, показатель активности которых изменяется в следующем направлении: ЭДТА > НЭДТА > ДТПА > НТА.

Таблица 3.2. Влияние ЭДТА и ДТПА на сухую и влажную массу кукурузы и подсолнуха*

Дозы (ммоль/кг)	Кукуруза				Подсолнух			
	Наземная часть		Корень		Наземная часть		Корень	
	Влажная масса растений, г	Сухая масса растений, г	Влажная масса растений, г	Сухая масса растений, г	Влажная масса растений, г	Сухая масса растений, г	Влажная масса растений, г	Сухая масса растений, г
Контроль	231.00 A	34.00 A	22.00 A	4.08 A	228.00 A	20.00 A	14.00 A	2.60 A
ДТРА 4	209.00 B	31.00 B	21.00 A	3.91 AB	211.00 AB	18.00 AB	12.00 AB	2.25 AB
ДТРА 8	193.25 BC	29.00 BC	18 AB	3.42 AB	206.00 AB	17.00 B	10.00 BC	1.98 BC
EDTA 4	190.25 C	30.00 BC	16.00 BC	3.33 B	200.00 BC	16.00 BC	10.00 BC	2.00 BC
EDTA 8	175.00 C	28.00 C	12.00 C	2.54 C	180.00 C	14.00 C	8.00 C	1.66 C

P < 0.01

*Таблица 2. Сравнение доз по вертикали (по столбцу).

Таблица 3.3. Влияние ЭДТА и ДТПА на фитоэкстракцию свинца кукурузой и подсолнухом*

Дозы (ммоль/кг)	Кукуруза			Подсолнух		
	Корень Pb(мг/кг)	Стебель Pb(мг/кг)	Листья Pb(мг/кг)	Корень Pb(мг/кг)	Стебель Pb(мг/кг)	Листья Pb(мг/кг)
Контроль	13.0 C	5.0 D	3.0 C	6.0 C	3.0 D	2.0 C
ДТРА 4	40.0 B	14.0 CD	12.3 BC	34.0 B	11.0 CD	9.0 BC
ДТРА 8	36.0 B	27.0 BC	27.0 BC	33.0 B	23.0 BC	21.0 BC
EDTA 4	61.0 A	36.8 B	37.0 B	58.0 A	33.0 B	31.0 B
EDTA 8	45.0 B	72.0 A	107.0 A	48.0 A	71.0 A	92.0 A

P < 0.01

*Таблица 2. Сравнение доз по вертикали (по столбцу).

Влияние ЭДТА на почву по фракции Pb имеет важное значение, т.к. константа устойчивости Pb по EDTA ($\text{Log } K_{\text{Pb-EDTA}}=17.88$) выше по сравнению с константами устойчивости других металлов ($\text{Zn}(\text{Log } K_{\text{Zn-EDTA}}=16.44)$ and $\text{Cd}(\text{Log } K_{\text{Cd-EDTA}}=16.36)$).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

В данной работе исследованы рост кукурузы и подсолнуха на загрязненных свинцом почвах, при введении ЭДТА и ДТПА, также pH почвы, общее содержание свинца в почве, содержание подвижного свинца в почве, а также форма свинца, усвояемого растениями и содержание свинца в растениях.

Хотя кукуруза и подсолнух не относятся к растениям – гипераккумуляторам [8], они показали высокую устойчивость к концентрированным раствором ЭДТА и ДТПА, а также к свинцу. Этому способствовали также высокие показатели растительной биомассы.

Однолетние растения растут в поверхностном (0-20см) загрязненном слое почвы. Известно, что по мере углубления значения плотности корня понижаются. Корневая система многолетних растений находится в глубоких, а значит мало загрязненных слоях земли. Это говорит о том, что однолетние растения как кукуруза (*Zea mays*) и подсолнух (*Helianthus annuus*) являются рентабельными для использования фитоэкстракционного метода на практике в целом и в сельском хозяйстве.

Со статистической точки зрения ДТПА имеет немаловажное значение при увеличении концентрации Pb в растениях. Но, учитывая более длительное время биодegradации ДТПА по сравнению с ЭДТА, для фиторемедиации загрязненных свинцом почв рациональней использовать EDTA.

Важно биосферное значение ЭДТА и ДТПА для охраны и сохранения растительности и почвенной биоты, путем прочного связывания их с радионуклидами, детергентами, пестицидами и тяжелыми металлами, что ведет к их инактивации и дезинтоксикации.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987. 286 с.
- [2] Dermont G, Bergeron M., Mercier G., M. Richer-Laf`eche. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications // J. Hazard Mater. 2007. Vol. 152. P. 1-31.
- [3] Chaney, R.L. The potential for heavy metal exposure from urban gardens and soils. In: J.R. Preer ed. Proceedings of the symposium on heavy metals in urban gardens. Agricultural Experiment Station, University of the District of Columbia, Washington. 1984.pp. 37-84.
- [4] ong J, Cao X, Zhou Q, Ma LQ Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. Science of the Total Environment 368: 456–464Harter, R.D. 1999. Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, Zinc and Nickel. American Journal of the Soil Science Society, Vol. 47, (2006) pp.47-45
- [5] Bucheli-Witschel, M. and Egli, T. 2001. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. FEMS Microbiol. Rev., 25: 69–106.
- [6] Huang JW, Chen J, Berti WR, Cunningham SD Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction, Environmental Science and Technology 31: (1997) 800-805
- [7] Shen, Z.G., Li, X.D., Chen, H.M., Wang, C.C. and Chua, H.. Lead phytoremediation from contaminated soil with high biomass plant species, J. Environ. Qual. Vol. 31, 2002 pp. 1893–1900.
- [8] Серегин И.В., Иванов В.Б. Физиологические аспекты токсического действия кадмия и свинца на высшие растения // Физиология растений. – 2001. – Т. 48. – С. 606-630.
- [9] Кабата Пендиас . Микроэлементы в почвах и растениях-М.:Мир.(1989) 439с