

УДК 504.064

## **Токсическое действие тяжелых металлов на окружающую среду и разработка технологии по очистке тяжелых металлов**

**Жеткизгенова Д.Б.**

студентка 1-го курса специальности "Экология" Университета "Нархоз"

Научный руководитель:

**Салимбаева Р.А.**

к.э.н., и.о. доцента, Университета "Нархоз" г. Алматы, Казахстан

### **Резюме**

В статье рассматривается изучение динамики накопления тяжелых металлов в вегетативных органах амаранта и разработка эффективной технологии очистки почв, загрязненных цинком и кадмием с использованием растений-аккумуляторов *Amaranthuspaniculatus* и *Amaranthustricolor*. Проблема загрязнения почв тяжелыми металлами очень актуальна для Казахстана. Так как металлдобывающие промышленные комплексы были построены в регионах с плодородными почвами и открытыми источниками, воды для ирригации. В результате значительная площадь земель, пригодных для использования в сельском хозяйстве загрязнена тяжелыми металлами до крайней степени и их эксплуатация представляется небезопасной. Среди известных в настоящее время технологий для очистки почв, наиболее перспективной представляется фито очистка (Phytoremediation), где используется природная способность растений аккумулировать в клеточных органеллах корня, стебля и листьев ионы тяжелых металлов в виде различных нетоксичных для растений комплексов. В результате исследования было выяснено, что все использованные растения амаранта при данных условиях, (сроки посева, температура, влажность и т.д.) проходят все фазы развития, образуют полноценные семена. Также доказано, что с использованием технологий Phytoremediation можно возвратит многие гектары плодородных земель для сельскохозяйственного использования.

Ключевые слова: тяжелые металлы, токсины, окружающая среда, растения

## **The toxic effect of heavy metals on the environment and the development of technology to clean up heavy metals**

**D.B. Zhetkizgenova**

student 1-year specialty "Ecology" Narxoz University

Scientific director:

**R.A. Salimbaeva**

PhD, Acting Associate Professor of Economic Narxoz University, Almaty, Kazakhstan

### **Resume**

The article deals with the study of the dynamics of accumulation of heavy metals in vegetative organs of amaranth and development of an effective soil treatment technology, contaminated with zinc and cadmium with *Amaranthuspaniculatus* and *Amaranthustricolor*-battery plant. The problem of soil pollution with heavy metals is very topical for Kazakhstan. Since metal mining industrial complexes were built in regions with fertile soils and open sources of water for irrigation. As a result, a large area of land suitable for agricultural use is contaminated with heavy metals to an extreme degree and exploitation seems unsafe. Among the currently known technology, the most promising for the treatment of soils appears phyto purification (Phytoremediation), which uses the natural capacity of plants to accumulate in the cell organelles root, stem and leaf of heavy metal ions in the form

**of complexes of various non-toxic to plants. The study found that all used amaranth plants under these conditions (sowing time, temperature, humidity, etc.) are all phases of development, form viable seeds. It is also proved that using Phytoremediation technologies can return many acres of fertile land for agricultural use.**

**Key words: heavy metals, toxins, environment, plants**

В последнее время все больший интерес представляет изучение токсического воздействия тяжелых металлов на растения, животных и людей в связи с катастрофически возросшим уровнем загрязнения окружающей среды. Эта проблема особенно актуальна для Казахстана. Металлодобывающие промышленные комплексы (Рb, Zn в Ащисае и Лениногорске, Cu в Балхаше, Алмалыке, Жезказгане, Лениногорске, Рb используемый при обработке фосфора, в Таразе и т.д.), были построены в регионах с плодородными почвами и открытыми источниками воды для ирригации. В результате, твердые металлы в высоких концентрациях обнаружены в сточных водах, почве, заброшенных рудниках, городских свалках и отстойниках. Значительная площадь земель, пригодных для использования в сельском хозяйстве, также загрязнена твердыми металлами до крайней степени и их эксплуатация представляется небезопасной.

Среди известных в настоящее время технологий для очистки почв, наиболее перспективной представляется фито очистка (Phytoremediation), где используется природная способность растений аккумулировать в клеточных органеллах корня, стебля и листьев ионы ТМ в виде различных нетоксичных для растений комплексов [1]. Использовать гипераккумуляторы для очистки почвы и воды предложили еще в начале 80-х годов. Однако до практики было еще далеко - во-первых, потому, что биомасса этих растений была невелика, а во-вторых, потому, что не была разработана технология их выращивания.

Большинство дикорастущих гипераккумуляторов относится к семейству крестоцветных - близких родственников капусты и горчицы; один из видов горчицы, называемой индийской, или сарептской, оказался весьма эффективным накопителем свинца, меди и никеля.

Повышенный интерес к этой новой технологии объясняется еще тем, что растения-гипераккумуляторы тяжелых металлов, с высокой эффективностью могут быть использованы на больших площадях. Это в свою очередь требует, чтобы используемые для очистки загрязненных почв растения, помимо способности к гипераккумуляции ТМ, были приспособлены к конкретным условиям произрастания [2]. Последнее обстоятельство особенно важно для Казахстана с преобладающим резко континентальным климатом и выраженным отрицательным антропогенным воздействием.

К настоящему времени около 400 видов растений идентифицированы как аккумуляторы токсичных металлов. Некоторые виды растений имеют эволюционно

возникшие устойчивые формы, которые могут выживать и процветать на почвах с повышенной концентрацией тяжелых металлов. Существующие естественные растения-аккумуляторы, которые могут накапливать большое количество тяжелых металлов, чаще всего, медленно растут и имеют незначительную биомассу. Для растений, которые можно использовать для фиторемедиации, требуется быстро увеличивать свою биомассу с одновременным поглощением большого количества металлов (как минимум 1-3 % от своего сухого веса).

В связи с этим необходим широкий поиск растений-аккумуляторов ТМ в популяциях злаков, сорняков, хорошо растущих в загрязненных областях Казахстана и разработка технологий для десорбции токсичных металлов из почвы и их аккумуляции в вегетативных органах растений. В последнее время интенсивно проводятся исследования с целью расширения географии использования в сельскохозяйственной практике и медицине, однолетние растения семейства амарантовых (*Amaranthaceae*). Травянистые растения с мощной корневой системой и надземной частью, с интенсивным ростом и высокой продуктивностью биомассы. Фото ассимиляционный метаболизм С4 позволяет амаранту более эффективно использовать влагу и адаптироваться к условиям засоления и засухе [3]. Виды амаранта широко распространены во многих странах мира, в том числе и в Казахстане. На сегодняшний день амарант характеризуется, как перспективная кормовая культура, с ценными народнохозяйственными признаками.

Тяжелые металлы оказывают различное действие на растения. Они могут выступать в роли микроэлементов, без которых растения не способны существовать или как тяжелые металлы, оказывая губительное действие на живое. К группе тяжелых металлов относится ряд химических элементов, с атомной массой более 40. Не обязательно все тяжелые металлы являются токсичными, так как в эту группу попадают Cu, Zn, Mo, Co, Mn, Fe, т.е. элементы, положительное биологическое значение которых давно обнаружено и доказано. Тяжелые металлы делятся на несколько групп:

1. Очень фототоксичными элементами те, которые оказывают вредное действие на тест-организмы при концентрациях в растворе до 1 мг/л. К таким элементам относятся  $Ag^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  и, вероятно,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $CrO_4^{2-}$ .

2. Умереннотоксичными считаются те элементы, которые оказывают ингибирующее действие при концентрациях от 1 до 100 мг/л. Эта группа включает арсенаты, бораты, броматы, хлораты, пермангонаты, молебдаты, антимониты, селенаты, а также ионы As, Se,  $Al^{3+}$ , Ba, Cd, Cr,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , и др.

3. Слаботоксичные – те, которые показывают отрицательный эффект при уровнях более 1800 мг/л:  $Cl^-$ ,  $Br^{2+}$ ,  $I^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ , Rb, Sr, Li,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и др.

В отдельную группу следует включить радиоактивные изотопы многих элементов и их продукты деления, так как эти элементы представляют немалую опасность для окружающей среды и их поведение в почве и растениях наименее изучено.

Если говорить о тяжелых металлах, как о микроэлементах, то обнаруживается целый ряд положительных сторон. Микроэлементы представляют собой группу незаменимых минеральных элементов, выполняющих важные функции в жизнедеятельности растительных организмов. Их содержание в растениях составляет малые количества. Микроэлементы принимают участие в окислительно-восстановительных процессах, фотосинтезе, азотном и углеводном обменах, входят в состав активных центров ферментов и витаминов, повышают устойчивость растений к болезням и неблагоприятным условиям внешней среды. Недостаток микроэлементов вызывает ряд заболеваний и нередко приводит к гибели растений.

Содержание минеральных элементов в растениях значительно варьируется в зависимости от следующих причин:

- 1) доступности и концентрации минеральных соединений в среде (почва, питательные растворы);
- 2) уровня кислотности среды;
- 3) условий влажности, температуры, аэрации в зоне корней;
- 4) возраста растений и анализируемого органа. Зависимость относительно содержания того или иного минерального элемента в растении от уровня его доступности в питательной среде имеет форму кривой насыщения [4].

Важный фактор, определяющий доступность минеральных элементов почвы для растений - это кислотность почвенного раствора. С помощью корневых выделений растения активно воздействуют на тот субстрат, на котором растут. Они могут изменять ионный состав и кислотность почвы, во-первых, из-за различных относительных скоростей поглощения анионов и катионов. Наиболее сильно в этом отношении влияют источники азота: в условиях преимущественного поглощения нитратов корнями рН почвы смещается в щелочную сторону, при поглощении аммония наблюдается подкисление. Во-вторых, из-за выделения в среду образовавшихся при дыхании анионов  $\text{HCO}_3^{-2}$ , которые существенны для уравнивания поглощенных анионов (в частности  $\text{NO}_3$ ), для увеличения подвижности фосфора. В-третьих, с помощью активного транспорта протонов клетками поверхности корня наружу, причем выделяемые протоны – активные участники обменных процессов в почве. В-четвертых, выделениями неорганических соединений калия, фосфорной кислоты (бобовые, гречиха, горчица) и др. В-пятых, выделениями органических, которые могут иметь различную кислотность сами по себе (например, органические кислоты) и в результате использования их

микробиотой ризосферы. Корни растений выделяют значительные количества органических соединений (сахара, органические и аминокислоты, витамины и др.).

К числу интересных растений универсального использования относятся виды рода *Amaranthus*L., которое признано Американской Академией Наук наиболее перспективной культурой XXI века. Амарант в различных странах используется для пищевых (зерно, молодые листья), кормовых (зеленый корм для свиней, силос для всех видов скота и птицы) и технических (масло) целей. Высокое содержание белка с адекватным балансом незаменимых аминокислот, витаминов, жиров, крахмала и минеральных солей делает семена амаранта важным элементом в питании людей. По содержанию белков, имеющих в своем составе лизин, и питательной ценности *Amaranthuscruentus* и другие культурные виды 1,5-2 раза превосходят подсолнечник, кукурузу и другие традиционные культуры.

Виды рода *A.lividus*L., *A.retroflexus*L., *A.blitum* – являются завезенными; *A.blitoides*L., *A.lividus*L., *A.albus*L., *A.blitum*L., *A.retroflexus*L. – известны как широко распространенные сорняки; *A.paniculatus*, *A.caudatus*, *A.tricolor* – разводятся как декоративные растения. Важными достоинствами амаранта являются его высокая ритмика роста (особенно при повышенной температуре и солнечной погоде) за счет этого амарант может успешно конкурировать с сорняками, а также его неприхотливость к почвам (за исключением кислых), высокая засухоустойчивость и солеустойчивость, устойчивость к болезням и вредителям, пластичность, легкая адаптируемость к условиям обитания. Было показано, что листья *A.tricolor* при pH 6,4 накапливает Al до 562 мг/кг почвы. Алюминий, однако, не является необходимым для роста растений, но он считается третьим наиболее распространенным элементом в почве. Были изучены механизмы накопления меди и стронция корнями амаранта, а также накопления As, Cu, Ni, Mn, Zn и Fe в листьях *Amaranthushybrids*.

Поглощение ионов из почвы или питательного раствора корневыми системами осуществляется разными путями, от которых зависит вероятность поступления иона непосредственно в цитоплазму клеток и скорость его перемещения по тканям и органам растений.

Иммобилизация тяжелых металлов в корневой системе может происходить за счет не метаболического необратимого связывания их ограниченным числом участков, расположенных на поверхности клеточной стенки и вдоль симпласта корней [5]. С одной стороны, необратимое связывание предотвращает передвижение части токсичных ионов по клеткам и тканям растения, с другой - этот процесс способствует установлению концентрационного градиента и позволяет в дальнейшем аккумулировать элемент посредством диффузии.

В случае обратимого связывания иона компонентами клеточной стенки путем обменной физико-химической сорбции, он может пассивно диффундировать в симпласт при наличии концентрационного градиента, что обеспечивает транспорт иона по растению. Участки, задействованные в обменной адсорбции, не обладают селективностью. С их участием поступают Cd, Zn, Cu, Hg и другие металлы. Накопление ионов металлов в свободном пространстве клеточной стенки определяется величиной ионообменного коэффициента, которая в значительной степени зависит от количества гистидильных групп белков, а также карбоксильных групп, размещенных на поверхности пектинов. Обменно-связанная фракция ионов металла легко вымывается из корневых систем растений при замене питательного раствора на не содержащий данный элемент. Проникая через клеточную стенку, одна часть ионов связывается с реактивными компонентами апопласта, другая поступает в цитозоль. В случае повышенных концентраций тяжелых металлов в питательной среде указанные механизмы не могут полностью исключить поступление ионов через плазматическую мембрану в цитозоль. Транспорт молекул через мембраны осуществляется разными путями в зависимости от химических свойств элементов и их биологической значимости.

Транспортные системы биологических мембран принято разделять на системы ионных каналов и переносчиков. Ионные каналы селективны, они катализируют диссипативный транспорт [6]. Переносчики не обладают высокой избирательностью. При этом вещество соединяется с переносчиком в участке связывания и транспортируется через мембрану, где освобождается в результате конформационных перестроек белка-переносчика. Транспорт ионов часто осуществляется не одним, а системой последовательных переносчиков.

Поступившие в цитоплазму ионы могут связываться там с биомолекулами. В этом случае хелатный комплекс либо выводится из клетки, либо аккумулируется в ней (чаще всего в вакуолях). Аккумуляция токсичных ионов в вакуолях в виде малоподвижных соединений в большей мере характерна для растений, толерантных к тяжелым металлам.

Оставшаяся в цитозоле в виде свободных ионов или растворимых комплексов фракция симпатическим или транс клеточным путем перемещается из корня в побег и далее - в листья растений по заряженным участкам ксилемы, либо увлекается с транспирационным потоком воды. Приведенные выше данные показывают, что не все поглощенные растением ионы активно влияют на его метаболизм. Часть токсичных ионов оказывается прочно связанной с реакционноспособными участками на поверхности клеточной стенки и в апопласте, а проникая через плазмалемму - с внутриклеточными биомолекулами. Какая доля ионов данного металла окажется в свободном виде, а какая — связанной с органическими молекулами, зависит от нуклеофильного лиганда, pH среды и химических свойств элемента.

Стабильность комплексов металлов уменьшается в случае отклонения рН среды от нейтральной реакции: при низких рН в силу конкуренции протона с ионом металла за центры связывания в молекулах, а при высоких - по причине конкуренции гидроксильной группы с лигандом. Важно также учитывать, что многозарядные ионы образуют более прочные комплексы, чем однозарядные, обладающие меньшей плотностью заряда [7].

Таким образом, концентрация поступившего в растение иона сложным образом зависит от качественного и количественного ионного состава среды. 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 тяжелых металлов и тяжелых естественных радионуклидов.

Соотношение концентраций элемента, находящегося в растении в прочно связанном и подвижном состоянии, обуславливает, очевидно, не только степень влияния данного иона на метаболизм, но также определяет клеточные структуры и связанные с их функцией процессы, подверженные максимальному воздействию со стороны десиканта. Прочно связанные с биомолекулами ионы металлов могут депонироваться в определенных органах, что ограничивает их транспорт и влияние на жизнедеятельность растения. Этот процесс, относимый к механизмам детоксикации, существенно снижает биологическую эффективность тяжелых металлов. Однако следует иметь в виду, что тяжелые естественные радионуклиды являются не только химически токсичными элементами, но и излучателями. Поэтому, если радионуклид поступил в организм растений и депонировался в прочно связанном состоянии в определенной ткани, он в меньшей мере будет действовать как химический токсикант, нежели как излучатель [8].

Усиление техногенного воздействия на окружающую среду требует детальных исследований поведения загрязняющих веществ в компонентах биосферы. Большую сложность представляет изучение поведения соединений тяжелых металлов техногенного происхождения в почвах.

Наличие разных форм нахождения тяжелых металлов, отличающихся как по подвижности и биологической доступности, так и по механизмам их закрепления в почве, предполагает их более детальное изучение. Для того, чтобы иметь возможность обсуждения проблем изучения форм нахождения тяжелых металлов в почве, необходимо провести определение понятий, которые мы будем использовать в дальнейшем.

В отечественной литературе чаще всего используют такое понятие, как "формы соединений химических элементов в почвах". В почвоведении и агрохимии применение понятия "формы соединений" вполне уместно, когда речь идет о химических элементах, присутствующих в почве в макроколичествах. Нахождение тяжелых металлов в почвах между

тем коренным образом отличается от нахождения тяжелых металлов в природных месторождениях. Хотя почвы и наследуют содержание элементов от почвообразующих пород, дальнейшая их судьба существенно меняется. Происходит перераспределение тяжелых металлов между теми почвенными компонентами, которые обладают большим сродством к катионам металлов. Как показывают исследования, проводящийся в течение длительного времени разными авторами, в почве существует набор реакционных центров, способных поглощать ионы тяжелых металлов с образованием связей разной прочности. Традиционные способы выделения из почвы форм соединений тяжелых металлов не отличаются высокой избирательностью именно из-за возможного наличия в почве реакционных центров, близких по своей энергии, но относящихся к разным почвенным компонентам.

Если состав соединения тяжелых металлов с каким-либо почвенным компонентом можно точно идентифицировать, возникает проблема его количественного определения. К сожалению, традиционные аналитические методы, применяемые в почвоведении, часто не обладают достаточной селективностью. Определяемые с их помощью количества "форм соединений ТМ" могут сильно отличаться от их истинного содержания в почве в ту или иную сторону. Например, для оценки содержания тяжелых металлов, связанных с органическим веществом, часто применяют вытяжки из почв с использованием раствора  $H_2O_2$  при pH 2. Полученные результаты могут быть завышенными, так как этот раствор способен оказывать сильное воздействие и на минеральные почвенные компоненты, переводя в раствор дополнительное количество ионов тяжелых металлов [9].

Имеется несколько факторов, от которых зависит включение тяжелых металлов в естественный круговорот вещества и определяющих количество разных форм нахождения тяжелых металлов в почвах.

1. Многокомпонентное и многофазное строение почвы. Подбирается такой экстрагент, который либо оказывает воздействие лишь на определенный почвенный компонент ("селективный" экстрагент), либо такой экстрагент, который способен переводить в раствор ионы тяжелых металлов, связанные с различными почвенными компонентами (экстрагент "широкого спектра действия"), но обладающие близкой степенью подвижности в почве.

2. Наличие в почве тех же самых химических элементов и соединений, которые могут входить в состав техногенных выбросов. Не всегда возможным является сравнение содержания тяжелых металлов в загрязненной почве и в ее фоновом аналоге. Для решения проблемы необходимо подобрать такие методы выделения форм соединений тяжелых металлов, которые позволили бы оценить вклад техногенных компонентов в общее содержание тяжелых металлов в почве, то есть выделить природную и техногенную составляющие.

3. Возможность одновременного протекания различных реакций с участием разных почвенных компонентов и компонентов техногенных выбросов. При выборе методов изучения почвенных соединений тяжелых металлов необходимо учитывать, как свойства почв, подверженных техногенному воздействию, так и свойства загрязняющих почву веществ.

4. Непостоянство воздействия, изменение интенсивности и вещественного состава техногенных выбросов во времени, а также изменения пространственного распределения загрязняющих веществ.

Можно назвать следующие формы соединений тяжелых металлов, выделяемые из почвы: 1) переходящие в водную вытяжку; 2) обменные катионы; 3) непрочно специфически сорбированные различными почвенными компонентами; 4) труднорастворимые соединения; 5) связанные с органическим веществом; 6) связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца; 7) связанные с алюмосиликатами .

Таким образом, по результатам исследования предлагается лабораторный регламент технологии очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами, в частности цинком и кадмием с использованием двух видов амаранта растений-аккумуляторов *Amaranthus paniculatus*, *Amaranthus tricolor*.

### Список использованной литературы

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.- World. -1989.- Стр.436
2. Ласат М.М фитоэкстракция токсичных металлов: Обзор биологических механизмов // J.Environ.Qual. - 2002 - 31 (1). - Стр.109-120.
3. Магомедов И.М. "Потенциал белка с С4- фотосинтеза // Тезисы докладов 11-го съезда Всесоюзного растений физиологов общества. - М.-1990.- Стр.57.
4. Первунина Р.И. Формы кадмия в почвах и их поглощение в растениях // цинка и кадмия в окружающую среду. М.- Science. - 1992.- Стр.83-100.
5. Пинский D.L. Виды соединений цинка и кадмия в естественных и загрязненных почв // цинка и кадмия в окружающую среду. М.- Science. - 1992.- Стр. 74-83.
6. Скотт Д. Каннингем и Дэвид У. Вл. Обещания и перспективы фиторемедиации // растений *Physiol.*-1996-110-Стр.715-719
7. Соль DE, Vlaylock M., Кумар Р. Душенков В. Фиторемедиация: новая стратегия для удаления токсичных металлов из окружающей среды с помощью растений //Биотехнология. - 1995-N 13. - Стр.468-474
8. Ховарт J. R, Чжао Ф. Ж.,Hawkesford M. J. и МакГрат СП Влияние железным пользования кадмия и цинка, поглощение различных экотипов гиппераккумулятор *Thlaspi caerulescens* // физиологии растений. - 1999 - В. 49. - Стр. 325-329.
9. Халл Дж.Л Клеточные механизмы для тяжелой детоксикации металла и толерантности// J.Exp.Bot.- 2002. 53 (366) .- Стр. 1-11.

