

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ШЛАМА НА РАСТЕНИЯ ЛЬНА НА МОЛЕКУЛЯРНО-КЛЕТОЧНОМ УРОВНЕ

Шуклинов А.В.¹, Гусев А.А.¹, Акимова О.А.¹, Захарова О.В.¹, Васюкова И.А.¹

¹ ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина», Тамбов, Россия (392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, 33), e-mail: nanosecurity@mail.ru

Проведено электронномикроскопическое исследование клеток растений льна под воздействием высокодисперсного металлургического шлама. В клетках льна обыкновенного (*Linum Usitatissimum* L.), выращенного в присутствии металлургического шлама в концентрации 0,01 и 10% было зафиксировано бионакопление Ni, Al, Fe и Cu. При этом концентрация Ni с увеличением концентрации вносимого шлама увеличивалась. Картирование распределения этого металла характеризуется равномерностью свечения на всем исследуемом поле. В случае с Al и Fe концентрация металлов обратно пропорциональна концентрации металлургического шлама. При этом Fe больше аккумулируется в клетках корня растений, а в листьях и цветках фиксируется примерно на одном уровне.

Ключевые слова: высокодисперсные материалы, металлургические отходы, металлургические шламы, бионакопление, лен.

INVESTIGATION OF METALLURGICAL SLUDGE IN FLAX PLANTS TO MOLECULAR-CELL LEVEL

Shuklinov A.V.¹, Gusev A.A.¹, Akimova O.A.¹, Zakharova O.V.¹, Vasjukova I.A.¹

¹Tambov State University n.a. GR Derzhavina, Tambov, Russia (392000, Tambov, International, 33), e-mail: nanosecurity@mail.ru

Electron microscopic examination of cells held flax plants under the influence of metallurgical sludge. In ordinary cells Flax (*Linum Usitatissimum* L.), grown in the presence of metallurgical sludge in a concentration of 0.01% and 10% was recorded bioavailability Ni, Al, Fe and Cu. The concentration of Ni to increase the slurry concentration was increased insertion. Mapping the distribution of the metal is characterized by uniformity of illumination for all the studied field. In the case of Al and Fe metals concentration is inversely proportional to the concentration of metallurgical sludge. When this Fe is more accumulated in the cells of plant roots and the leaves and flowers is fixed approximately at the same level.

Keywords: superfine materials, metal waste, metal sludge, bioavailability and flax.

Введение

Отходы аглодоменного производства металлургических комбинатов, более известные как металлургические шламы, являются высокодисперсными веществами [3], в состав которых входят такие компоненты, как медь, железо, алюминий, никель. Перечисленные элементы способны накапливаться в клетках растений [4; 5] и необходимы для нормальной жизнедеятельности растений, т.к. они являются микроэлементами.

Практическая значимость исследований по микроэлементам связана с тем, что есть почвенные провинции, где остро недостает того или иного из них. Микроэлементы в подавляющем большинстве активируют определенные ферментативные системы. Это осуществляется различными путями — непосредственным участием в составе молекул ферментов или их активацией. Важным моментом в действии всех микроэлементов является их способность давать комплексные соединения с различными органическими соединениями, в том числе и с белками. Разные микроэлементы могут давать комплексные

соединения с одними и теми же органическими веществами, благодаря чему они могут выступать как антагонисты [2].

Методы и материалы

В ходе исследования анализировались образцы шлама ОАО «Северсталь», отобранные из золошламонакопителя № ДП ЗШН-2, к-2 в марте 2013 г. По полученным данным был проведен количественный фазовый анализ с использованием встроенного программного обеспечения. Относительные доли компонентов определялись по интенсивности пиков. В ходе исследований в образце были идентифицированы фазы оксидов железа, кремния и кальция. Помимо этого, в диапазоне углов 22-30° обнаруживается диффузное гало, которое указывает на присутствие аморфного углерода (коксовая пыль).

Таким образом, по данным рентгеновского анализа были определены четыре основные фазы, присутствующие в шламе. Надо отметить, что метод рентгеновской дифракции не обнаружил присутствие соединений достаточно тяжелого металла – цинка, что указывает на то, что они находятся в высокодисперсном состоянии.

В связи с этим для анализа шламов целесообразно использовать также и элементный анализ. Наиболее рациональным с точки зрения эффективности и экспрессности является метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии, в связи с чем он был использован для создания методики анализа шлама.

Еще одним эффективным и исчерпывающим методом наблюдения структуры частиц шлама, во многом определяющей процессы биоконверсии при контакте с почвой или живыми объектами, является метод электронной сканирующей микроскопии. Исследование микроструктуры проводилось на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения Merlin (Carl Zeiss, Германия) со спектрометрами и сканирующем электронно-ионном микроскопе Neon 40 (Carl Zeiss, Германия). Пространственное разрешение прибора 2,5 нм, ускоряющее напряжение от 0,3 до 30 кВ, диапазон увеличений от х5 до х300 000, максимальный размер образца диаметр до 200 мм, высота до 80 мм, катод LaB₆, безазотный кремний-дрейфовый SDD рентгеновский детектор X-MAX.

Проведенные исследования позволили выявить существенные различия в химическом составе крупных и мелких частиц шлама. В частности, при интегральном анализе большого количества частиц шлама концентрация железа достигает 62% масс. Очевидно, что все железо находится в окисленной форме, что указывает на хорошее совпадение с данными рентгеновской дифрактометрии. Содержание цинка находится на уровне 9.7% масс.

Напротив, крупные частицы содержат мало соединений цинка. При этом концентрация железа и кислорода остается на близком уровне.

Таким образом, использование совмещенного электронномикроскопического и элементного анализа позволило определить химический состав шлама (табл. 1).

Таблица 1 - Результаты элементного анализа образца металлургического шлама.

Элемент	Весовой %	Атомный %
Al	4,54	7,79
Si	11,24	18,52
S	4,40	6,35
K	0,67	0,79
Ca	6,49	7,49
Ti	0,22	0,21
Cr	0,08	0,08
Fe	62,17	51,52
Ni	0,48	0,38
Zn	9,17	6,88
Итого	100.00	100.00

Исследование влияния металлургического шлама проводилось на растениях льна.

Лен обыкновенный – один из представителей класса двудольных семейства Льновых. Лен относится к числу лучших прядильных культур. Его возделывают главным образом для получения натурального волокна, а также семян, из которых добывают масло. В стебле льна-долгунца содержится 18-33% волокна (у масличного льна почти вдвое меньше). Льняное волокно отличается высокими технологическими свойствами и служит одним из главных сырьевых ресурсов текстильной промышленности РФ [1].

Были проведен элементный анализ и картирование химических элементов образцов корней и зеленых частей экспериментальных растений с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Merlin (Carl Zeiss, Германия) со спектрометрами. Наибольший интерес для нас представляло содержание металлов в растениях.

Результаты исследования

На рис. 1-3 представлены электронные фотографии корня, листьев и цветков экспериментальных и контрольных растений.

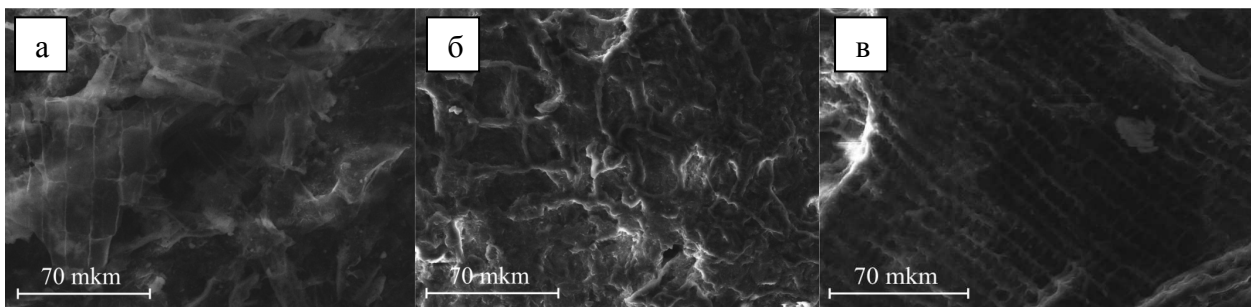


Рис. 1. Электронные фотографии растений из контрольной группы: а) корень; б) листья; в) цветки.

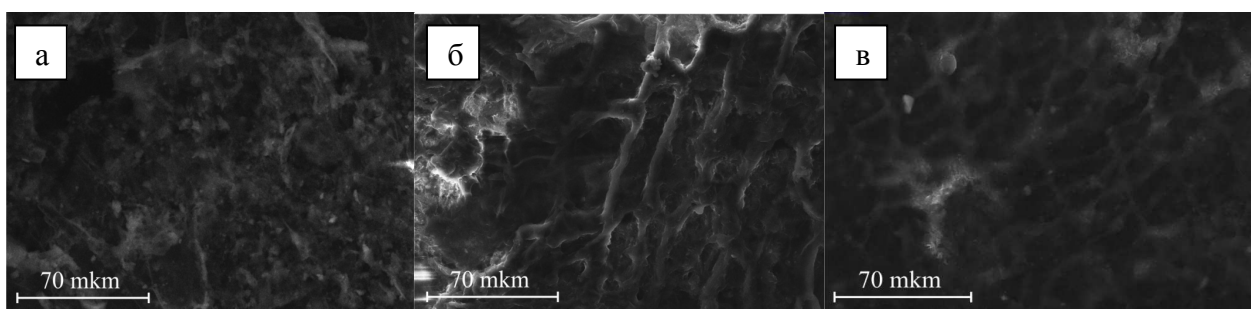


Рис. 2. Электронные фотографии растений, обработанных шламом в концентрации 0,01%: а) корень; б) листья; в) цветки.

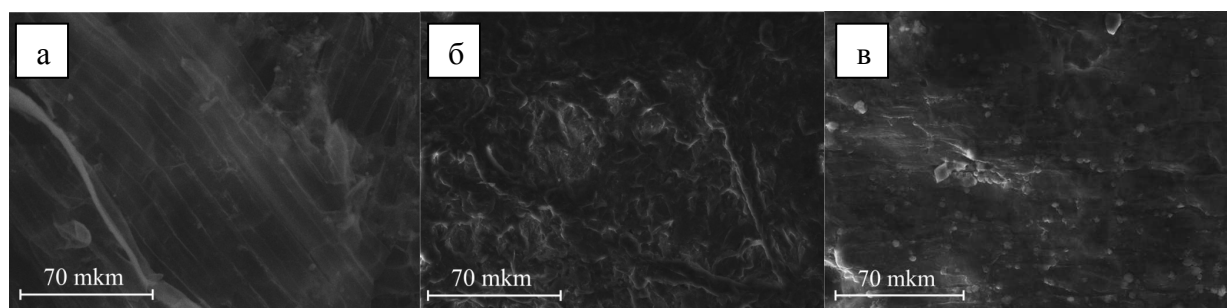


Рис. 3. Электронные фотографии растений, обработанных шламом в концентрации 10%: а) корень; б) листья; в) цветки.

Согласно результатам элементного анализа в тканях растений были обнаружены следующие металлы: Fe, Al, Ni, и Cu.

В таблице 2 и на рис. 4 и представлены данные о весовом (%) распределении Ni в тканях исследуемых растений.

Таблица 2 - Содержание Ni в тканях экспериментальных растений льна обыкновенного (*Linum Usitatissimum* L.)

Группа	Корень, вес.%	Листья, вес.%	Цветки, вес.%
Контроль	0	0	0

Шлам 0,01%	0,03±0,01	0,03±0,01	0,02±0,01
Шлам 10%	0,05±0,01	0,05±0,02	0,05±0,01

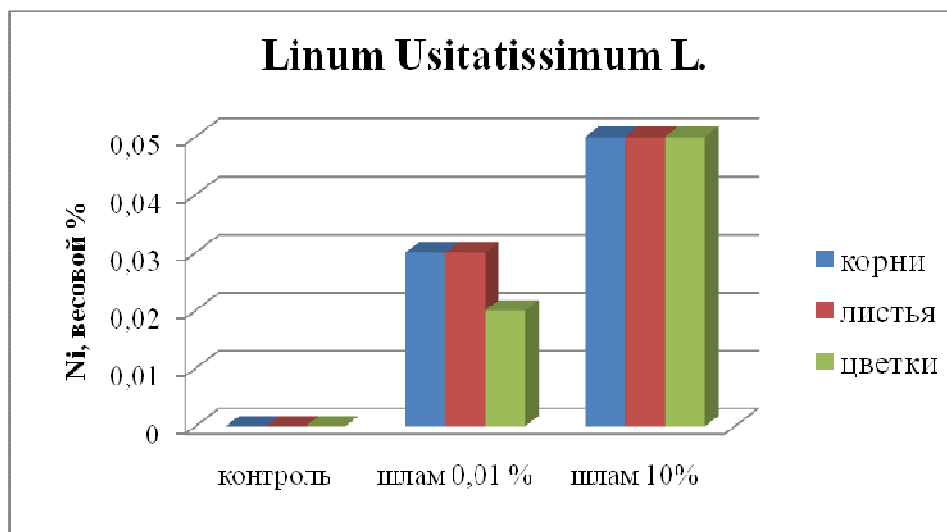


Рис. 4. Содержание Ni в тканях льна обыкновенного (*Linum Usitatissimum* L.)

Здесь можно отметить равномерное распределение металла по различным частям экспериментальных растений. Концентрация искомого металла значительно выше в группе, обработанной более высокой концентрацией шлама. В контрольных образцах данный материал не выявлен.

Данные картирования характеризуются равномерным распределением Ni в тканях растений как в образцах, обработанных исследуемым материалом в концентрации 0,01%, так и в концентрации 10% (рис. 5-6).

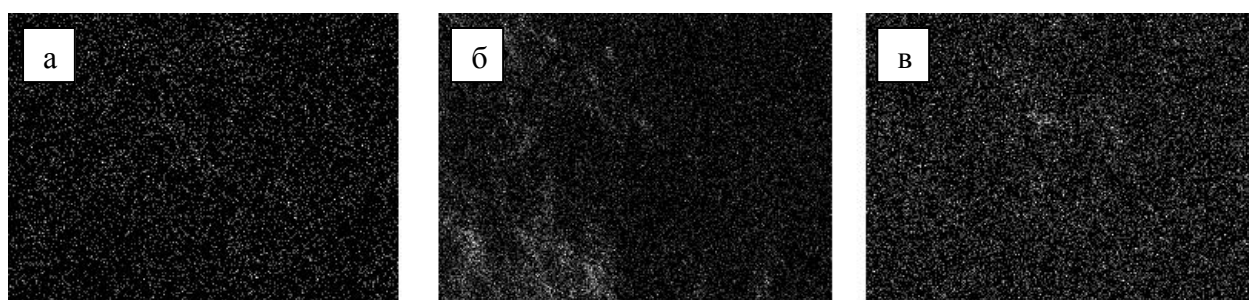


Рис. 5. Данные картирования содержания Ni в клетках растений, обработанных шламом в концентрации 0,01%: а) корень; б) листья; в) цветки.

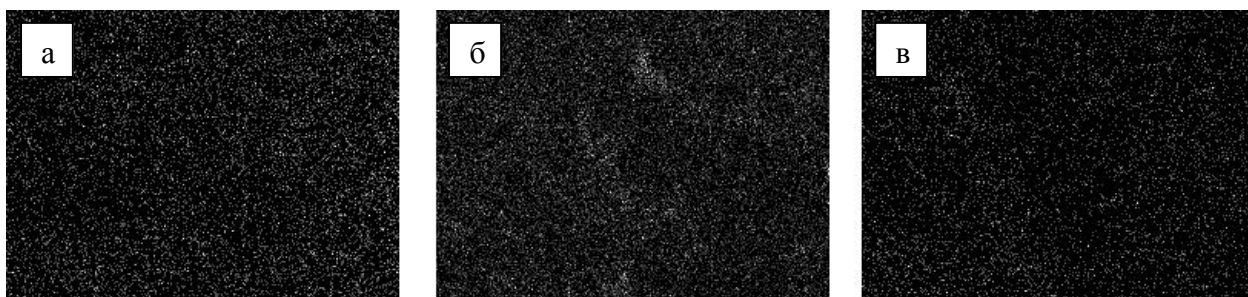


Рис. 6. Данные картирования содержания Ni в клетках растений, обработанных шламом в концентрации 10%: а) корень; б) листья; в) цветки.

Al, в отличие от Ni, в тканях растения распределился обратно пропорционально концентрации шлама, используемого для выращивания тест-объектов, т.е. в растениях, обработанных шламом в концентрации 0,01%, Al больше, чем в группе, обработанной 10%-ным раствором шлама. Данная тенденция сохраняется для всех исследуемых частей растения (таблица 3).

Таблица 3 - Содержание Al в тканях экспериментальных растений льна обыкновенного (*Linum Usitatissimum* L.)

Группа	Корень, вес. %	Листья, вес. %	Цветки, вес. %
Контроль	0	0	0
Шлам 0,01%	0,51±0,03	0,12±0,01	0,52±0,02
Шлам 10%	0,22±0,02	0,07±0,01	0,09±0,02

Что касается бионакопления, то здесь можно отметить, что в корнях и цветках исследуемых растений группы, обработанной 0,01%-ным раствором шлама, концентрация Al примерно одинаковая, а в листьях – значительно ниже. В группе, обработанной шламом в концентрации 10%, наибольшее количество зафиксировано в корнях, а в листьях и цветках Al примерно одинаково (рис. 7). В контрольных образцах искомый элемент не зафиксирован.

Данные картирования наглядно показывают о неравномерном распределении Al в корне и цветках группы, обработанной 0,01%-ным раствором шлама (рис. 8 а, в). Особенно выделяются агрегаты искомого металла в цветках исследуемых растений (рис. 8в). В листьях наблюдаются лишь отдельные локализации Al (рис. 8б).

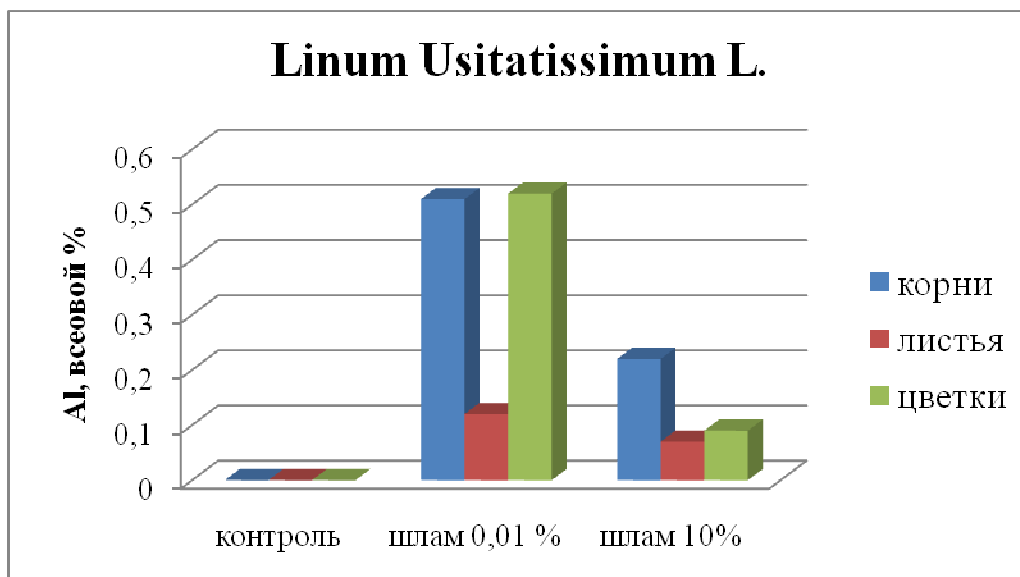


Рис. 7. Содержание Al в тканях льна обыкновенного (*Linum Usitatissimum* L.)

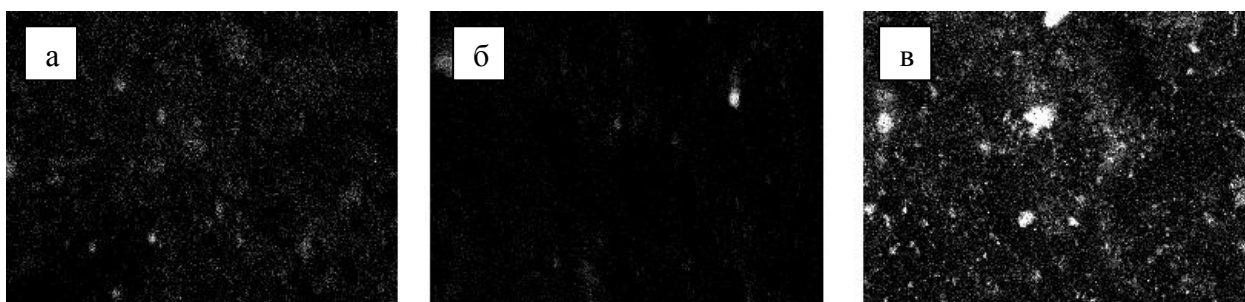


Рис. 8. Данные картирования содержания Al в клетках растений, обработанных шламом в концентрации 0,01%: а) корень; б) листья; в) цветки.

В группе, обработанной 10%-ным раствором шлама, в листьях наблюдается похожая картина распределения металла, как и в листьях группы, обработанной 0,01%-ным раствором (рис. 9б). В корнях и цветках распределение металла можно считать равномерным (рис. 9 а, в).

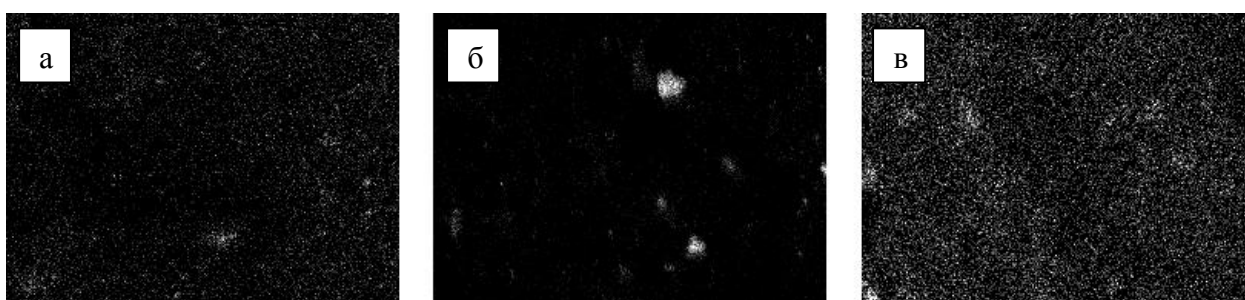


Рис. 9. Данные картирования содержания Al в клетках растений, обработанных шламом в концентрации 10%: а) корень; б) листья; в) цветки.

Бионакопление Fe, согласно полученным данным, смещено в ткани корня экспериментальных растений. В листьях и цветках содержание этого металла находится примерно на одном уровне (таблица 4).

Таблица 4 - Содержание Fe в тканях экспериментальных растений льна обыкновенного (*Linum Usitatissimum* L.)

Группа	Корень, вес. %	Листья, вес. %	Цветки, вес. %
Контроль	0	0	0
Шлам 0,01%	0,56±0,02	0,06±0,01	0,04±0,02
Шлам 10%	0,31±0,02	0,03±0,01	0,04±0,01

При этом, так же как и в случае с Al, наблюдается обратная зависимость концентрации Fe от количества вносимого шлама. Такая тенденция сохраняется для всех частей исследуемых растений (рис. 9).

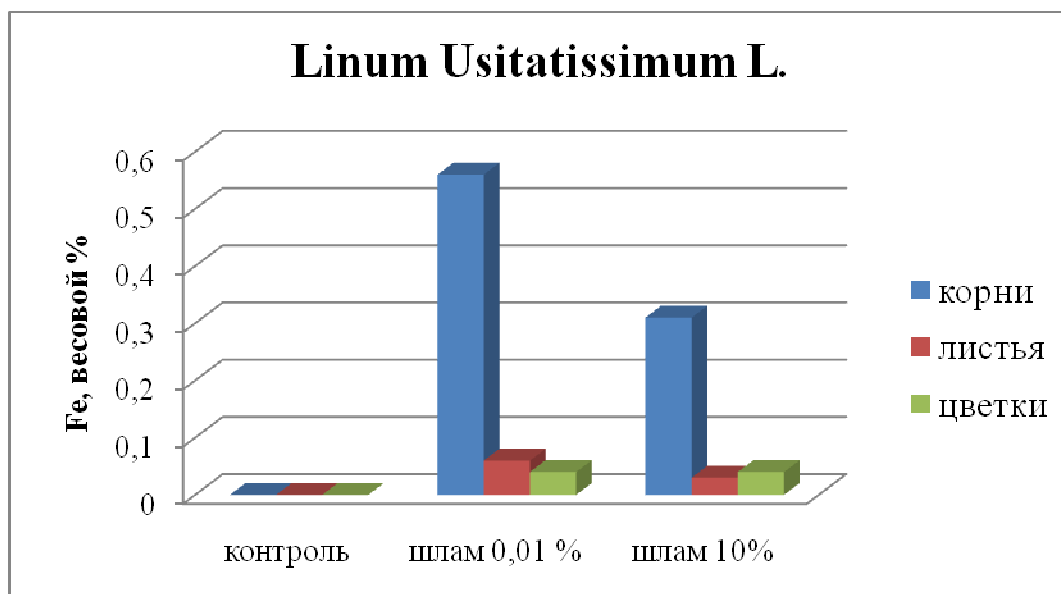


Рис. 9. Содержание Fe в тканях льна обыкновенного (*Linum Usitatissimum* L.)

Картирование Fe в образцах представлено на рис. 10 и 11. В отличие от рассмотренных выше металлов, Fe не отличается однородностью распределения в частях растений. Так, в листьях и цветках растений, обработанных 0,01%-ным раствором шлама, можно отметить очаги более плотного накопления искомого металла (рис. 10 б, в). В корнях растений этой экспериментальной группы распределение Fe относительно равномерно.

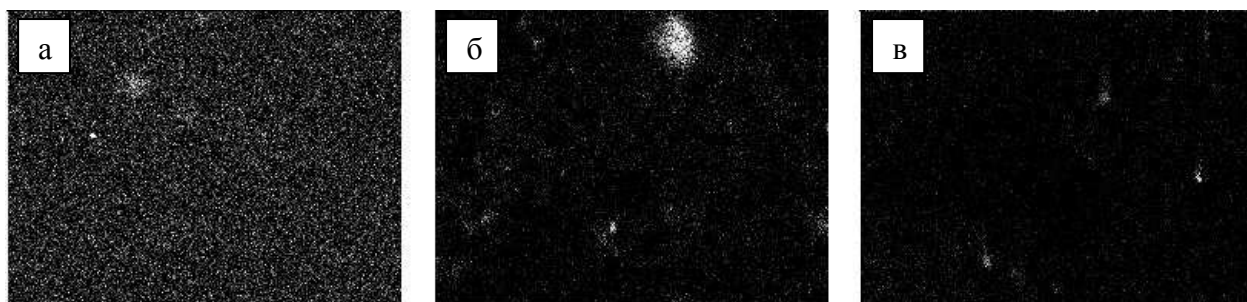


Рис. 10. Данные картирования содержания Fe в тканях растений, обработанных шламом в концентрации 0,01%: а) корень; б) листья; в) цветки.

В группе растений, обработанных 10%-ным раствором шлама, на картировании хорошо видно неравномерность распределения Fe по частям растения. Так, в корне отмечается равномерное интенсивное свечение мест локализации металла (рис. 11а). При этом в листьях и стеблях количество Fe настолько мало, что картирование практически не отражает мест его локализации (рис. 11 б, в).

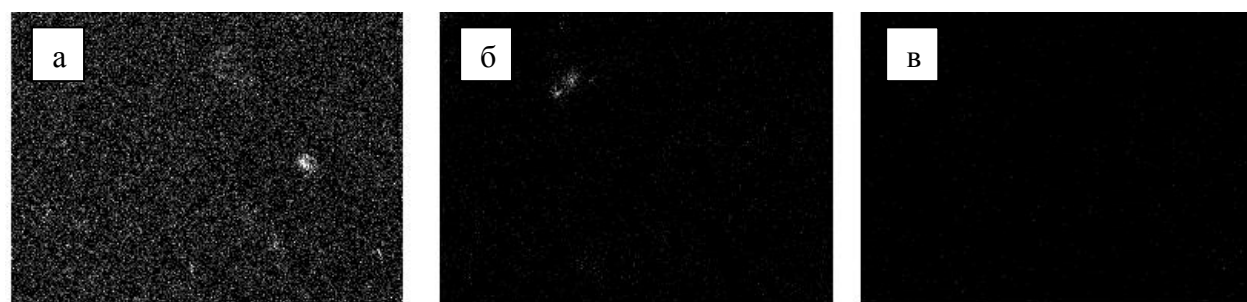


Рис. 11. Данные картирования содержания Fe в тканях растений, обработанных шламом в концентрации 10%: а) корень; б) листья; в) цветки.

Помимо выше описанных металлов, в образцах было зафиксировано наличие Cu. При этом данный металл был зафиксирован только в контрольных образцах и в листьях экспериментальных растений, обработанных шламом в концентрации 0,01% (таблица 5). В группе растений, обработанных 10%-ным раствором шлама, содержание Cu не установлено.

Таблица 5 - Содержание Cu в тканях экспериментальных растений льна обыкновенного (*Linum Usitatissimum* L.)

Группа	Корень, вес. %	Листья, вес. %	Цветки, вес. %
Контроль	0,03±0,01	0	0
Шлам 0,01%	0,04±0,01	0,03±0,01	0
Шлам 10%	0,06±0,02	0	0

В растениях, в которых Cu была зафиксирована, распределение ее выглядит следующим образом: наибольшее количество отмечается в цветках контрольных растений, в корнях и стеблях контрольных образцов, так же как в стеблях группы, обработанной 0,01%-ным раствором шлама, содержание искомого металла приблизительно на одном уровне (рис. 12).

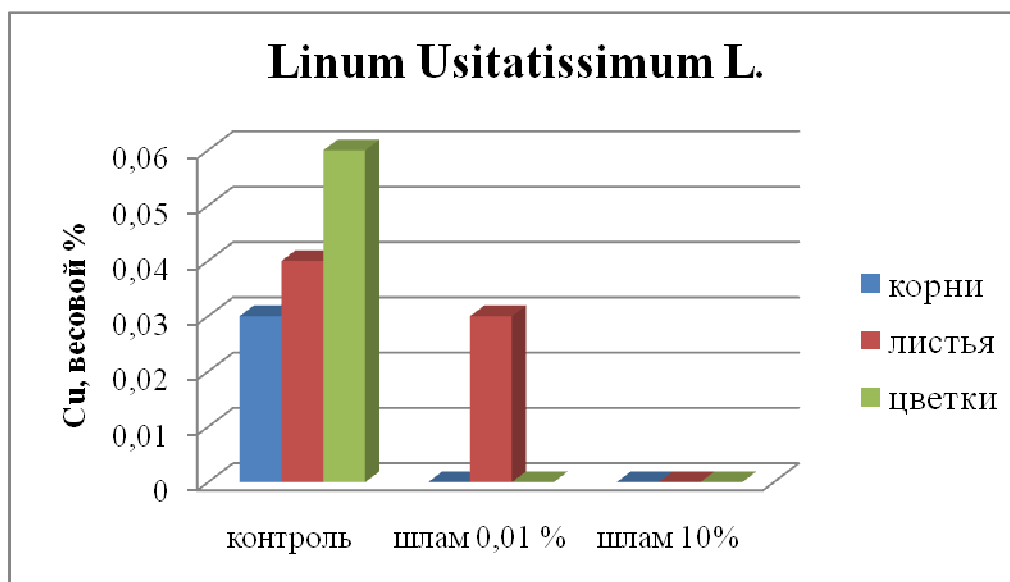


Рис. 12. Содержание Cu в тканях льна обыкновенного (*Linum Usitatissimum L.*)

Данные картирования распределения Cu в тканях исследуемых растений представлены на рис. 13. Можно отметить равномерное распределение искомого металла в тканях образцов.

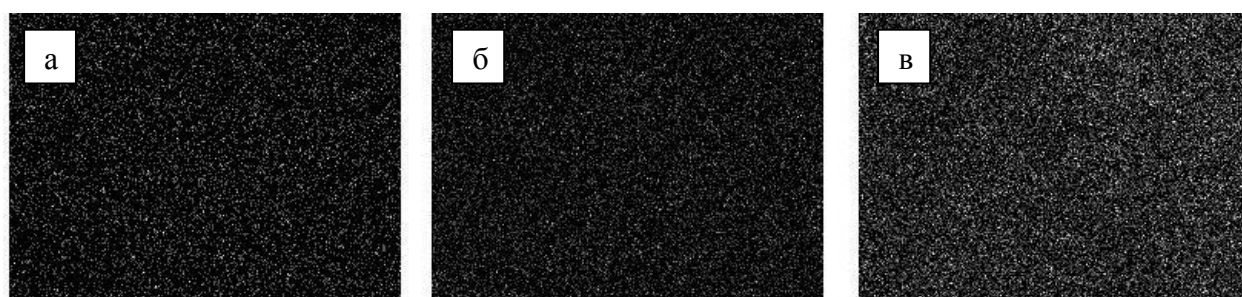


Рис. 13. Данные картирования содержания Cu в тканях контрольных растений: а) корень; б) листья; в) цветки.

Выводы

Таким образом, в клетках льна обыкновенного (*Linum Usitatissimum L.*), выращенного в присутствии металлургического шлама в концентрации 0,01 и 10%, было зафиксировано бионакопление Ni, Al, Fe и Cu. При этом концентрация Ni с увеличением концентрации

вносимого шлама увеличивалась. Картирование распределения этого металла характеризуется равномерностью свечения на всем исследуемом поле.

В случае с Al и Fe концентрация металлов обратно пропорциональна концентрации металлургического шлама. При этом Fe больше аккумулируется в клетках корня растений, а в листьях и цветках фиксируется примерно на одном уровне. Данная закономерность верна как для группы растений, обработанных 0,01%-ным раствором, так и для группы, обработанной 10%-ным раствором шлама. Al характеризуется неравномерностью распределения в тканях исследуемых растений. Картирование наглядно показывает наличие больших агрегатов этого металла в тканях, особенно это проявляется в растениях, обработанных 0,01%-ным раствором шлама. Наибольшая концентрация Al зафиксирована в корнях и цветках растений, обработанных 0,01%-ным раствором шлама.

Cu была зафиксирована только в контрольных образцах и в тканях листьев растений, обработанных 0,01%-ным раствором шлама. Наибольшая концентрация Cu отмечена в цветках контрольных растений.

Работа выполнена при поддержке ГК 14.512.12.0002 от 22.02.2013 г.

Список литературы

1. Лен [Электронный ресурс]. - URL: <http://agrofuture.ru/len.html>.
2. Полевой В.В. Физиология растений. - М. : Высшая школа, 1989. - 464 с.
3. B. Das et. al. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries // Resources, Conservation and Recycling. - 2007. - 50. - P. 40–57.
4. Bonanno G., Giudice R. Lo. Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators // Ecological Indicators. - 2010. - 10. - P. 639–645.
5. Labrecque M., Teodorescu T.I., Daigle S. Effect of wastewater sludge on growth and heavy metal bioaccumulation of two *Salix* species // Plant and Soil. - 1995. - 171. - P. 303-316.

Рецензенты:

Кондаков С.Э., д.фарм.н., профессор, профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Лёвина В.В., д.т.н., профессор, профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ «МИСиС», г. Москва.