

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ИДЕНТИФИКАЦИИ МОДЕЛИ ГИПЕРАККУМУЛЯЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ТОПИНАМБУРОМ ПРИ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ ПОЧВ

Григорьев А.А.¹, Бородихин А.С.¹, Руденко О.В.², Сова Ю.А.²

¹ Государственное научное учреждение «Краснодарский научно-исследовательский институт хранения и переработки сельскохозяйственной продукции» Российской академии сельскохозяйственных наук, Краснодар, Россия (350072, Краснодар, Тополиная аллея, д. 2), e-mail: angrig05@mail.ru

² ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», Краснодар, Россия (350072 г. Краснодар, ул. Московская, д. 2), e-mail: olga_ned@mail.ru

Предложен сценарий эксперимента для получения базы данных (БДЭ), достаточной для создания имитационной модели системы «почва-растение», выявляющей закономерности и прогнозирующей накопление тяжёлых металлов, таких как свинец, ртуть, кадмий, мышьяк – в органах растения, в зависимости от их концентрации в почве. В качестве растения-аккумулятора тяжелых металлов была использована многолетняя овощная культура – топинамбур. БДЭ предназначена для идентификации модели, базирующейся на краевой задаче теплообмена и нейросетевом методе и позволяющей не только раскрыть закономерности связей факторов в поставленном эксперименте, но и при последующей серии корректирующих экспериментов адаптировать её к реальным условиям возделывания топинамбура с целью восстановления земель, загрязнённых тяжелыми металлами. Приведены основные нормативные документы, по которым проводилась обработка проб растительного сырья.

Ключевые слова: фиторемедиация; тяжелые металлы: свинец, ртуть, кадмий, мышьяк; топинамбур; система «почва-растение»; коэффициент биологического поглощения; математическая модель.

EXPERIMENT STATEMENT ON IDENTIFICATION OF MODEL OF HYPER ACCUMULATION OF HEAVY METALS BY THE *HELIANTHUS TUBEROSUS* AT FITOREMEDIATION OF SOILS

Grigoriev A.A.¹, Borodikhin A.A.¹, Rudenko O.V.², Sova Y.A.²

¹ State scientific institution "Krasnodar Research Institute of Storage and Processing of Agricultural Production" of the Russian academy of agricultural sciences, Krasnodar, Russia (350072, Krasnodar, Topolinaya Avenue, 2), e-mail: angrig05@mail.ru

² FGBOU VPO "Kuban State Technological University", Krasnodar, Russia (350072, Krasnodar, Moskovskaya St., 2), e-mail: olga_ned@mail.ru

The experiment scenario for receiving a database (BDE), sufficient for creation of imitating model of the soil plant system revealing regularities and predicting accumulation of heavy metals, - such as lead, mercury, cadmium, arsenic - in plant bodies, depending on their concentration in the soil is offered. As a plant accumulator of heavy metals the long-term vegetable culture – a girasol was used. BDE is intended for identification of the model which is based on a regional problem of a heatmass exchange both a neuronetwork method and allowing not only to open regularities of communications of factors in the put experiment, but also at the subsequent series of correcting experiments to adapt it for real conditions of cultivation of a girasol for the purpose of restoration of the lands polluted by heavy metals. The main normative documents according to which processing of tests of vegetable raw materials was carried out are provided.

Keywords: Fitoremediation, heavy metals: lead, mercury, cadmium, arsenic; helianthus tuberosus; soil plant system; coefficient of biological absorption; mathematical model.

Введение. Изменение качественного состава почвы, содержание и миграция в ней тяжелых металлов (ТМ), процесс перехода токсичных элементов в растения представляют собой сложную и актуальную задачу, для решения которой применяют методы математического моделирования [1-6]. На начальном этапе создания модели в связи с отсутствием достаточного количества экспериментальных данных для построения

математической модели системы «почва-растение» в основном выбирается имитационное моделирование, позволяющее интегрировать процессы миграции ТМ, происходящие в почвенно-растительных системах, что дает возможность для прогнозирования динамических характеристик.

Целью исследования является выявление закономерностей накопления тяжёлых металлов (ТМ) в органах растения в зависимости от их концентрации в почве и установление возможности использования топинамбура для рекультивации почв.

Задачей исследования является проведение эксперимента для качественной и количественной проверки имитационной математической модели; получение базы данных (БДЭ), достаточной для создания имитационной модели системы «почва-растение».

Объекты и методы

Загрязнение окружающей среды происходит в результате миграции химических элементов в системе «почва-растение». Процесс миграции ТМ в почве происходит за счет направленного переноса их в результате диффузии свободных и сорбированных ионов инфильтрационными потоками влаги в виде ионов, комплексов с неорганическими и органическими лигандами, коллоидов, тонкодисперсных твердых частиц, а также в результате механического перемешивания почвы при подготовке ее к посевной поре. Основными факторами, влияющими на миграцию ТМ в почве, являются: уровень кислотности среды; содержание гумуса; концентрация ТМ в подвижной и неподвижной формах; содержание влаги в почве (изменяет коэффициент диффузии более чем в 10 раз); скорость потока почвенной влаги; содержание сорбентов в почве (тонкодисперсные минеральные и органические частицы, оксиды железа, марганца и др.); температура.

Перемещение ТМ из почвы в растение происходит путем биологического поглощения элементов растительностью. Интенсивность вовлечения (коэффициент биологического поглощения) разных элементов в процесс биологической миграции неодинакова и зависит от ряда факторов. Транслокация тяжелых металлов из почвы в растение зависит от доступности и концентрации ТМ в почве и почвенном растворе. Доступность тяжелых металлов для корней растения является функцией следующих аргументов: валовой концентрации ТМ в почве (неподвижная форма – $C_i^{нф}$); концентрации ТМ в почве (подвижная форма – $C_i^{пф}$); уровня кислотности почвы (рН); влажности почвы (W); температуры почвы (T); содержания сорбентов в почве (гумус – $C_{сб}$).

Моделированию процесса переноса химических веществ в системе «почва-растение» посвящено достаточно много работ [1-6]. Все эмпирические модели, базирующиеся на регрессионных уравнениях или экспертных системах, содержат эмпирические коэффициенты, следовательно, имеют известный недостаток узкой применимости.

Математические модели, описывающие сущность протекающих процессов и их динамику языком систем дифференциальных уравнений, более универсальны. Однако, учитывая многофакторность процессов, происходящих в системе «почва-растение» и необходимость отслеживания ее поведения во времени, чтобы иметь возможность прогнозирования динамических характеристик, представляется целесообразным использование имитационного моделирования. В данной работе применяется имитационная модель, в основу которой положена суть коэффициента биологического поглощения [2]:

$$K_i^{бп} = C_i^p / C_i^{поч} \quad (1)$$

где C_i^p – содержание i -го тяжелого металла в растении, мг/кг; $C_i^{поч}$ – содержание i -го тяжелого металла в почве, мг/кг. Для его определения необходима постановка эксперимента, позволяющего исследовать систему «почва-растение» для установления зависимости накопления в период вегетации различными органами растения тяжелых металлов (свинца, кадмия, ртути, мышьяка) от их содержания в почве. В качестве растения-фиторемедиатора были выбраны два сорта топинамбура (*Helianthus tuberosus*): раннеспелый сорт «Скороспелка» и позднеспелый сорт «Интерес», которые получили наиболее широкое применение в России и характеризуются высокой урожайностью зеленой массы и клубней.

При планировании эксперимента использовался план 1 порядка, позволяющий получить регрессионные модели как с линейным влиянием факторов, так и их двойным взаимодействием. Для получения замыкающих соотношений модели применялись также нейросетевые методы.

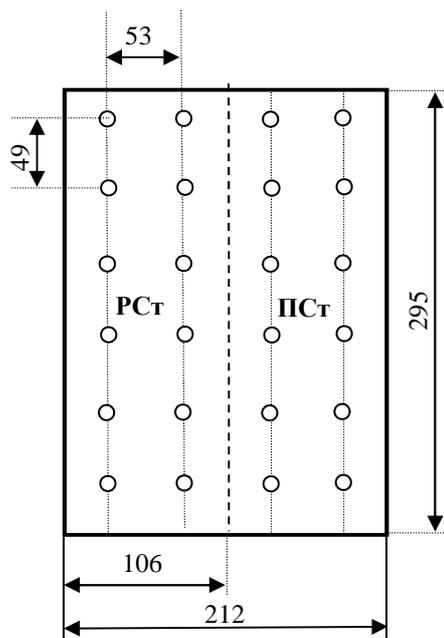


Рисунок 1. Схема посадки топинамбура (см): РСт – раннеспелый, ПСт – позднеспелый сорт.

Посадка топинамбура осуществлялась полными клубнями, приблизительно одинаковыми по размеру и визуальному качеству, по одному в воронку на глубину 7-10 см (рис.1). Расстояние между клубнями и рядками было выбрано согласно правилам агротехники выращивания данной культуры.

Высадка клубней осуществлялась в пять последовательно расположенных делянок размером 212 x 295 см (рис.2). Между собой делянки изолированы полиэтиленовой пленкой на глубину 100 см.



Рисунок 2. Общий вид растений на делянках

За месяц до посадки была произведена вскопка земли, за две недели до посадки в делянки были внесены соли тяжелых металлов в различных концентрациях (табл. 1, 2), после чего почва была перекопана на глубину около 15 см.

Таблица 1 – Характеристика солей ТМ

Наименование ТМ	Хим. соединение	Мол. вес хим. соединения	Доля ТМ в хим. соединении, %
Свинец (Pb)	$C_2H_6O_4Pb \cdot 3H_2O$	379.3445	54.62
Ртуть (Hg)	$Hg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	310.6185	64.58
Кадмий (Cd)	$CdSO_4 \cdot 8H_2O$	352.5976	31.88
Мышьяк (As)	$3Cu(AsO_2)2Cu(CH_3COO)_2$	1125,3859	39,94

Таблица 2 – План внесения ТМ в почву по-делянкам/вариантам

Тяжелый металл	Значение ПДК/ОДК, мг/кг почвы	Концентрация, ПДК/ОДК				
		Контроль	1 вариант	2 вариант	3 вариант	4 вариант
Pb(ОДК*)	130	фон	1	2	3	4
Hg(ПДК**)	2,1	фон	2	1	4	3
Cd(ОДК)	2,0	фон	1,5	2,0	0,5	1
As(ОДК)	10,0	фон	4	3	2	1

*ОДК – ориентировочно допустимая концентрация, **ПДК – предельно допустимая концентрация

В пятую делянку соединения ТМ не вносились, она является контрольной с фоновой концентрацией тяжелых металлов. В рассматриваемой модели под фоновой концентрацией ТМ в почве понимается концентрация токсичного элемента на момент обследования участка

земли, выбранного для эксперимента. Посадка клубней топинамбура была выполнена в первой декаде апреля 2013 года.

Отбор проб и анализ почвы наземной части и клубней топинамбура на содержание ТМ осуществлялся, согласно Методическим указаниям по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства (Утв. Зам. Министра сельского хозяйства РФ 10 марта 1992 г.) и ГОСТ 26929-94 (Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов), ГОСТ 26213-84 (Методы определения органического вещества. Определение органического вещества по методу Тюрина в модификации ЦИНАО) по следующей схеме (рис. 3).

Химическое разложение проб почв при валовом определении тяжелых металлов осуществляли кипячением навески в азотной кислоте (1:1) с добавлением концентрированной перекиси водорода, с одновременным проведением анализа «холостой», включающей все стадии, кроме взятия пробы.

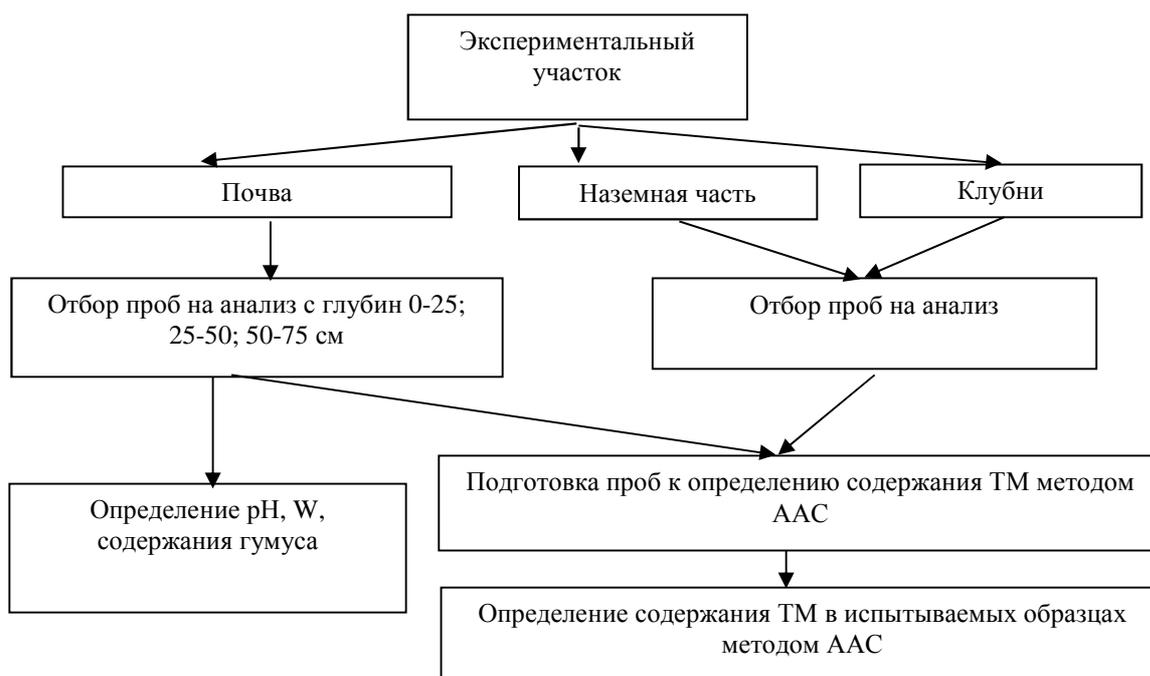


Рисунок 3. Основные этапы проведения эксперимента.

Подвижную форму ТМ экстрагировали из почвы 1М азотной кислотой при комнатной температуре в течение 24 ч. после предварительного встряхивания смеси на ротаторе. Содержание гумуса в почве определяли по методу И.В. Тюрина, гидролитическую кислотность – рН-метрическим методом по Каппену (ГОСТ 26212-91 Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО).

Подготовку растительного сырья для определения в нем тяжелых элементов проводили по ГОСТ 26929-94. Пробы высушили в сушильном шкафу при температуре 60° - 65°С до воздушно-сухого состояния; воздушно-сухую пробу измельчили на мельнице и просеяли через сито с отверстиями диаметром 2 мм. Минерализацию проб растений проводили методом сухого озоления по ГОСТ 26929-86. Кислотную экстракцию тяжелых металлов из золы осуществляли по Методическим указаниям по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства.

Подготовленные пробы анализировались методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) в испытательном центре ГНУ КНИИХП Россельхозакадемии (Аттестат аккредитации РОСС RU.0001.21ПЮ76) по ГОСТ 30178-96 (Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов).

Недостаток количественных данных по распределению химических элементов между отдельными частями растения и информации о воздействии среды произрастания на их накопление не позволяют сделать обоснованные заключения относительно применения топинамбура для рекультивации земель. Таким образом, положительный результат эксперимента позволит расширить список растений-фиторемедиаторов и вернуть в сельскохозяйственный оборот земли, загрязненные тяжелыми металлами.

Моделирование и прогнозирование распределения ТМ в системе «почва-растение» зависит от множества внешних и временных факторов. Поэтому применение нейронной сети в качестве инструмента, позволяющего обрабатывать сложные математические модели с нелинейными зависимостями, является очень актуальным. Она позволит для исследуемой системы выявить скрытые причинно-следственные связи между наблюдаемыми параметрами, оценить степень влияния каждого фактора и скорректировать аналитическую модель путем «переобучения» модели на новых данных.

Заключение

Предложен сценарий эксперимента для получения базы данных (БДЭ), достаточной для создания имитационной модели системы «почва-растение», выявляющей закономерности и прогнозирующей накопление тяжёлых металлов, таких как свинец, ртуть, кадмий, мышьяк в органах растения, в зависимости от их концентрации в почве. В качестве растения-аккумулятора тяжелых металлов была использована многолетняя овощная культура – топинамбур. БДЭ предназначена для идентификации модели, базирующейся на краевой задаче теплообмена и нейросетевом методе и позволяющей не только раскрыть закономерности связей факторов в поставленном эксперименте, но и при последующей серии корректирующих экспериментов адаптировать её к реальным условиям возделывания топинамбура с целью восстановления земель, загрязнённых тяжелыми металлами.

Приведены основные нормативные документы, по которым проводилась обработка проб растительного сырья. Практическое применение адаптированной модели позволит разработать технологию фиторемедиации загрязненных земель возделыванием топинамбура для возврата их в сельскохозяйственный оборот.

Список литературы

1. Гилева Ю.А., Ковалева Л.В., Леонович Н.А., Пирогова С.Ю., Гончарова Н.Н., Недвецкая Г.Б. Распределение тяжелых металлов в топинамбуре, выращенном на загрязненных почвах // Вестник Иркутского университета. Спец. вып.: Материалы ежегод. науч.- теорет. конф. молодых ученых. – Иркутск, 2001. – С. 184.
2. Григорьев А.А., Руденко О.В., Сова Ю.А., Бородихин А.С. Применение нейронных сетей для решения задач прогнозирования поглощения тяжелых металлов растениями // Матер. 3 междунар. научно-практич. конф., посвящ. 20-летию юбилею ГНУ КНИИХП Россельхозакадемии «Инновационные пищевые технологии в области хранения и переработки сельскохозяйственного сырья» (23-24 мая 2013 г.) – Краснодар: КНИИХПСР, 2013. – С. 259-263.
3. Григорьев А.А., Руденко О.В., Сова Ю.А. О проблемах имитационного моделирования фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами // Матер. 2 междунар. научно-практич. конф. «Технические науки – основа современной инновационной системы» (25 марта 2013 г.) – Йошкар-Ола: Коллоквиум, 2013 – С. 83-86.
4. Ефремов И.В. Моделирование почвенно-растительных систем. – М.: Издательство ЛКИ, 2008. – 152 с.
5. Компьютерное моделирование миграции загрязняющих веществ в природных дисперсных средах / С.П. Кундас, И.А. Гишкелюк, В.И. Коваленко, О.С. Хилько; под общ. ред. С.П. Кундаса. – Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2011. – 212 с.
6. Росновский И.Н. Системный анализ и математическое моделирование процессов в почвах. – Томск, 2007. – 312с.

Рецензенты:

Усатилов С.В., д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры Общей математики ФГБОУ ВПО Кубанского государственного технологического университета МОиН РФ, г. Краснодар.

Магомадов А.С., д.т.н., доцент, профессор кафедры физики ФГБОУ ВПО Кубанского государственного технологического университета МОиН РФ, г. Краснодар.