

Кузнецов Денис Валерьевич

Национальный Исследовательский Университет «МИСиС»
Заведующий кафедрой
Кандидат технических наук, доцент
Kuznetsov Denis V.
National University of Science and Technology "MISIS"
Head of department
E-Mail: dk@misis.ru

Кондаков Сергей Эмильевич

Национальный Исследовательский Университет «МИСиС»
Доктор фармацевтических наук, профессор
Kondakov Sergey E.
National University of Science and Technology "MISIS"
Professor
E-Mail: ksekse@mail.ru

Чурилов Геннадий Иванович

Рязанский Государственный Медицинский университет имени академика И.П.Павлова
Доктор биологических наук, профессор
Churylov Gennady I.
Ryazan State Medical University
Professor
E-Mail: genchurilov@yandex.ru

Куцкир Максим Валерьевич

Рязанский государственный агротехнологический университет им. П.А. Костычева
Аспирант
Kutskir Maksim V.
Ryazan State Agrotechnological University Named after P.A.Kostychev
Graduate student
E-Mail: genchurilov@yandex.ru

Колесников Евгений Александрович

Национальный Исследовательский Университет «МИСиС»
Аспирант
Kolesnikov Evgeny
National University of Science and Technology "MISIS"
Graduate student
E-Mail: kea.misis@gmail.com

Чупрунов Константин Олегович

Национальный Исследовательский Университет «МИСиС»
Ассистент
Chuprunov Konstantin O.
National University of Science and Technology "MISIS"
Assistant
E-Mail: kchmisis@gmail.com

Лёвина Вера Васильевна

Национальный Исследовательский Университет «МИСиС»

Доктор технических наук, профессор

Levina Vera V.

National University of Science and Technology "MISIS"

Professor

E-Mail: vvlevina@gmail.com

Михайлов Иван Юрьевич

Национальный Исследовательский Университет «МИСиС»

Аспирант

Mikhailov Ivan Y.

National University of Science and Technology "MISIS"

Graduate student

E-Mail: ioanni.m@gmail.com

Биологические эффекты воздействия высокодисперсных промышленных отходов на злаки

Biological effects of fine-industrial waste in cereals

Аннотация: Шлам металлургического производства обладает высокой биологической активностью в определенной концентрации (10% коллоидный водный раствор). Это подтверждают исследования, проведенные в лабораторных условиях на зерновых сельскохозяйственных культурах: яровой пшенице, ячмене, кукурузе. Низкие и средние концентрации шлама вызывают меньшую стимуляцию ростовых процессов семян и проростков исследованных сельскохозяйственных культур, а в некоторых случаях вызывают их угнетение.

Результаты лабораторных испытаний биологической активности шлама металлургического производства позволяют продолжить исследования в полевых условиях.

Работа выполнена при поддержке ГК 14.512.12.0001 от 25.02.2013 г.

Abstract: Metallurgical sludge has a high biological activity at a certain concentration (10% colloidal aqueous solution). This is confirmed by studies conducted in laboratory conditions on grain crops: spring wheat, barley, maize. Low and medium concentration slurry cause less stimulation of the growth processes of seeds and seedlings tested crops and in certain cases cause them to depression.

Results of laboratory tests of biological activity of sludge metal production can continue research in the field.

The work was supported by the State Contract 14.512.12.0001 (25.02.2013).

Ключевые слова: металлургические отходы; тяжелые металлы; злаки; пшеница; ячмень; кукуруза фиторемедиация; фитостимулирующий эффект; микроэлементы.

Keywords: metallurgical waste; heavy metals; grains; wheat; barley; corn; phytoremediation; phytostimulating effect of trace elements.

Введение

В настоящее время в Российской Федерации отсутствуют эффективные промышленные технологии использования высокодисперсных зол и шламов электрометаллургического и доменного производства, содержащих высокие концентрации железа и тяжелых цветных металлов – цинка, мышьяка, свинца, кадмия, никеля, меди и других. Несмотря на высокую концентрацию железа в таких отходах, достигающую 40-50 %, присутствие тяжелых металлов, в первую очередь цинка, в концентрации выше 0.5 % делает невозможным их использование в аглодоменном производстве для последующей выплавки чугуна и стали. Вследствие этого на большинстве российских металлургических предприятий утилизация таких отходов осуществляется путем помещения в отвалы.

Актуальность исследования во многом обусловлена негативным влиянием таких отходов на окружающую среду. На территории Российской Федерации накоплено около 2 млрд.тонн (для сравнения все СНГ – 3.6 млн.тонн) зольных, шлаковых и шламовых отвалов, при этом это количество возрастает на 50-60 млн.тонн ежегодно. В связи все более широким использованием как в РФ, так и в мире, оцинкованного проката доля золошламовых отвалов, неподдающихся аглодоменному рециклингу, будет только увеличиваться. Отсутствие технологий рециклинга таких отходов приводит к постоянному увеличению площадей золошламохранилищ и возрастанию давления на экологическое состояние прилегающих к ним территорий вследствие естественного выветривания и выщелачивания тяжелых металлов и их переходом в атмосферу, почву и грунтовые воды.

В зарубежных источниках встречаются примеры использования металлургических шламов в сельском хозяйстве, лесоводстве и биотехнологиях [1]. Описываются позитивные эффекты, оказываемые металлами и их соединениями, особенно в форме высокодисперсных частиц, на растения. Например, показаны ускоренное прорастание и рост сои под действием смеси высокодисперсных частиц диоксида титана ($nTiO_2$) при низких концентрациях, при этом наблюдались увеличение активности нитраторедуктазы, увеличение способности поглощать воду и удобрения, стимуляция антиоксидантной системы [2]. Добавка от 2.5 до 40 г/кг почвы субмикронных оксида титана ($nTiO_2$) усилил рост шпината, вероятно защищая хлоропласты от старения во время долгого освещения [3].

В то же время, многими авторами [3-5] отмечается повышенная склонность растений к накоплению тяжелых металлов (Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg), в первую очередь в корневой зоне. При этом немаловажную роль в действии тяжелых металлов на клетки растений играют их высокая токсичность для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции и биомагнификации. Тем не менее, нельзя отрицать необходимость присутствия в почве микроэлементов (металлов) для нормального развития растений. Практически все металлы (за исключением свинца, ртути, кадмия и висмута, биологическая роль которых на настоящий момент не ясна), активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов. В связи с этим, при разработке отечественной биотехнологии переработки шламов, необходимо определение как токсических порогов для различных типов растений, так и оптимальных стимулирующих уровней концентрации.

Злаковые культуры, такие, как пшеница, ячмень и кукуруза, являются очень распространенными в России и мире. Пшеница играет ведущую роль в мировом земледелии, занимая первое место по площади посева и валовому сбору зерна. Является основной продовольственной культурой. Зерно перерабатывают на муку (для производства хлебобулочных и кондитерских изделий), крупу и другие продукты, используют для приготовления комбикормов. Отруби и другие отходы помола – концентрированный корм. Солому используют как подстилку, для изготовления бумаги, картона, плетеных изделий, в

качестве грубого корма для сельскохозяйственных животных, зеленую массу – для весенней подкормки скота [6]. Ячмень – важная продовольственная, кормовая и техническая культура. Очищенное от чешуи ячменное зерно содержит до 65 % крахмала, до 12 % белка, более 2 % жира, 3 – 5 % клетчатки. Значительная масса зерна перерабатывается на крупу. Ячменная мука служит суррогатом кофе, она содержится в некоторых «кофейных» напитках. Много ячменного зерна уходит на производство пива. Ячменное зерно используют для получения этилового спирта, а также шотландского виски, английского джина и других крепких напитков. Ячмень служит концентрированным кормом для домашних животных. Ячменная солома – хороший грубый корм для скота [7]. Кукуруза является сырьем для производства муки, крупы, кукурузных хлопьев, суррогата для кофе. Кукурузная мука используется в пищевой промышленности. Зерно считается надежным сырьем для крахмалопаточной, пивоваренной, спиртовой и консервной промышленности; перерабатывается на декстрин, сиропы, сахар и масло. Кукурузный крахмал используется для производства пудингов, тортов, сушек, печенья и добавляется к супам, соусам и тушеным овощам. Из кукурузных стеблей, початков и оберток вырабатывают бумагу, линолеум, вискозу, лаки, фурфурол, активированный уголь, чернила, клей, уксусную кислоту, метиловый спирт и другие продукты [8, 9].

Задачей данной работы стало исследование биологических эффектов воздействия высокодисперсных промышленных отходов на пшеницу, ячмень и кукурузу.

Методы и материалы

Сухой металлургический шлак аглодоменного производства представляет собой мелкодисперсный порошок черного цвета (рис. 1).

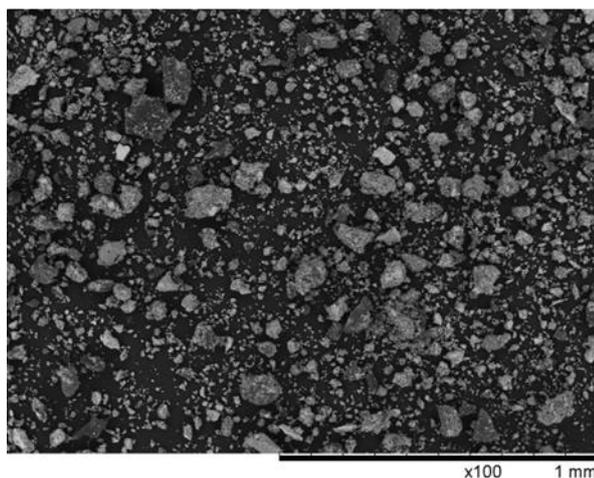


Рис. 1. Микрофотография образца металлургического шлама

В состав шлама входят такие биологически активные элементы, как Ca (3,4%), Cr (1,0), Fe (85,6%), Zn (8,3%), Cu (0,5%). Кроме того, в составе шлама имеются макроэлементы (кислород, водород, углерод и азот), а также ряд ультрамикроразнообразных элементов.

Исследования проводились в лабораторных условиях (температура окружающего воздуха в лаборатории от + 18 до 25°C, относительная влажность воздуха 80±5%, атмосферное давление 84-106 кПа (630-800 мм рт.ст.), температура для биотестирования (20±2)°C, освещение помещения естественное или искусственное, не ограничивается особыми требованиями), культивирование семян растений (рис. 32) осуществлялось в чашках Петри (50 семян в каждой чашке) на культивационных средах, содержащих различные концентрации

шлама металлургического производства (от 0,001% до 10%) в дистиллированной воде. Контролем служила дистиллированная вода. Энергия прорастания и всхожесть определялись с учетом с требований ГОСТ 12038-84. В конце эксперимента надземные и подземные части растений были измерены, высушены при 90⁰С в течении одного часа и взвешены.

Результаты и обсуждение

В результате проведенных экспериментов получены следующие данные.

В таблице 1 представлена информация об изменениях всхожести и энергии прорастания семян яровой пшеницы под действием различных концентраций металлургического шлама.

Таблица 1

Энергия прорастания и всхожесть пшеницы яровой при взаимодействии со шламом металлургического производства

| Варианты | Пшеница яровая | | | |
|-------------|------------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|
| | Энергия прорастания, % | Отношение к контролю, % | Всхожесть, % | Отношение к контролю, % |
| Контроль | 95 | - | 95 | - |
| Шлам 0,001% | 96 | +1 | 96 | +1% |
| Шлам 0,01% | 96 | +1 | 97 | +2% |
| Шлам 0,1% | 94 | -1 | 97 | +2% |
| Шлам 1,0% | 98 | +3 | 99 | +4% |
| Шлам 10% | 97 | +2 | 98 | +3% |

Как видно из таблицы, энергия прорастания семян пшеницы была выше контрольного значения во всех вариантах со шламом, достигнув минимального значения (+3%) при концентрации шлама 1,0%. Показатель всхожести семян пшеницы изменялся аналогично.

Далее в таблице 2 приведены данные об изменениях массы надземной и корневой части проростков по окончании эксперимента.

Таблица 2

Масса вегетативной и корневой частей проростков пшеницы яровой при взаимодействии со шламом металлургического производства

| Варианты | Пшеница яровая | | | |
|-------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Масса вегетативной части, г | Отношение к контролю, % | Масса корневой части, г | Отношение к контролю, % |
| Контроль | 0,0151 | - | 0,0301 | - |
| Шлам 0,001% | 0,0135 | -10,6% | 0,0310 | +2,9% |
| Шлам 0,01% | 0,0225 | +49,0% | 0,0392 | +30,2% |
| Шлам 0,1% | 0,0148 | -1,9% | 0,0469 | +53,5% |
| Шлам 1,0% | 0,0182 | +20,5% | 0,0462 | +53,4% |
| Шлам 10% | 0,0227 | +50,3% | 0,0473 | +57,1% |

Можно отметить, что масса 7-дневного проростка пшеницы (таблица 2) под влиянием различных концентраций шлама изменялась следующим образом: масса как надземной, так и подземной частей повышалась контроля на всех вариантах, максимально при варианте шлам 10,0%. Можно отметить некоторое угнетение при концентрации 0,001%.

В таблице 3 содержатся результаты анализа изменений длины надземной и корневой частей проростков пшеницы яровой при взаимодействии со шламом металлургического производства.

Длина надземной части 7-дневного проростка пшеницы яровой при низких концентрациях шлама была ниже контроля, а при высоких увеличилась на 26,1 % (при 1,0 % концентрации шлама). Длина подземной части проростка пшеницы изменялась аналогично надземной, при максимальных концентрациях увеличившись на 19,2 % по сравнению с контрольным значением.

Таким образом, наиболее эффективная стимуляция процессов прорастания семян пшеницы отмечена при использовании высоких концентраций шламов – 1,0 и 10,0%. В то же время, низкие и средние концентрации шлама (0,001, 0,01 и 0,1%) могут вызывать некоторое угнетение нарастания.

Таблица 3

Длина вегетативной и корневой частей проростков пшеницы яровой при взаимодействии со шламом металлургического производства

| Варианты | Пшеница яровая | | | |
|-------------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | Длина вегетативной части, мм | Отношение к контролю, % | Длина корневой части, мм | Отношение к контролю, % |
| Контроль | 64,8 | - | 45,8 | - |
| Шлам 0,001% | 65,6 | +1,2 | 48,3 | +5,5 |
| Шлам 0,01% | 63,8 | -1,5 | 44,5 | -2,8 |
| Шлам 0,1% | 57,9 | -10,6 | 43,0 | -6,1 |
| Шлам 1,0% | 81,7 | +26,1 | 54,6 | +19,2 |
| Шлам 10% | 70,0 | +8,0 | 54,2 | +18,3 |

Далее представлены данные, касающиеся динамики параметров вегетации растений ячменя под действием металлургического шлама. В таблице 4 характеризуется энергия прорастания и всхожесть.

Таблица 4

Энергия прорастания и всхожесть ячменя при взаимодействии со шламом металлургического производства

| Варианты | Ячмень | | | |
|-------------|------------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|
| | Энергия прорастания, % | Отношение к контролю, % | Всхожесть, % | Отношение к контролю, % |
| Контроль | 95 | - | 97 | - |
| Шлам 0,001% | 96 | +1 | 98 | +1 |
| Шлам 0,01% | 96 | +1 | 98 | +1 |
| Шлам 0,1% | 95 | - | 97 | - |
| Шлам 1,0% | 96 | +1 | 98 | +1 |
| Шлам 10% | 95 | - | 98 | +1 |

Можно отметить, что существенных изменений по этим параметрам отмечено не было. Энергия прорастания семян ячменя практически не зависела от увеличения концентрации металлургического шлама, во всех вариантах она незначительно превышала контроль. Всхожесть семян ячменя при всех концентрациях шлама была выше на 1 % от контроля.

В таблице 5 характеризуются весовые показатели проростков ячменя.

Таблица 5

Масса вегетативной и корневой частей проростков ячменя при взаимодействии со шламом металлургического производства

| Варианты | Ячмень | | | |
|-------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Масса вегетативной части, г | Отношение к контролю, % | Масса корневой части, г | Отношение к контролю, % |
| Контроль | 0,0139 | - | 0,0053 | - |
| Шлам 0,001% | 0,0135 | -2,9 | 0,0041 | -22,6 |
| Шлам 0,01% | 0,0148 | +6,5 | 0,0071 | +33,9 |
| Шлам 0,1% | 0,0157 | +12,9 | 0,0037 | -30,2 |
| Шлам 1,0% | 0,0139 | - | 0,0049 | -7,5 |
| Шлам 10% | 0,0175 | +25,9 | 0,0065 | +22,6 |

Масса 7-дневного проростка ячменя при воздействии металлургического шлама изменялась следующим образом: масса как вегетативной, так и корневой частей проростка с повышением концентрации увеличилась, достигнув максимального значения при варианте шлам 0,01 и 10,0 %. Отмечено негативное влияние концентраций 0,001%, 0,1% и 1,0%.

Далее представлены данные, касающиеся изменений длины проростков ячменя (таблица 6).

Длина вегетативной части 7-дневного проростка ячменя была ниже контроля при малых концентрациях, значительно превысив его лишь при концентрации шлам 10,0 %. Длина корневой части проростка ячменя значительно превосходила контроль на всех вариантах, максимально при концентрации шлама 0,01 и 10 %, достигнув превышения соответственно на 29,3 и 28,5 %. Отмечены негативные эффекты при концентрации шлама 0,001, 0,1 и 1,0%.

Таким образом, по совокупности показателей наиболее эффективными стимулирующими концентрациями шлама по отношению к ячменю можно признать 0,01 и 10 %. При этом по ряду параметров отмечено угнетение проростков при концентрации шлама 0,001, 0,1 и 1,0%.

Таблица 6

Длина вегетативной и корневой частей проростков ячменя при взаимодействии со шламом металлургического производства

| Варианты | Ячмень | | | |
|-------------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | Длина вегетативной части, мм | Отношение к контролю, % | Длина корневой части, мм | Отношение к контролю, % |
| Контроль | 70,8 | - | 50,5 | - |
| Шлам 0,001% | 68,8 | -2,8 | 57,0 | +12,9 |
| Шлам 0,01% | 75,3 | +6,4 | 65,3 | +29,3 |
| Шлам 0,1% | 66,1 | -6,6 | 56,6 | +12,1 |
| Шлам 1,0% | 62,2 | -12,1 | 54,7 | +8,3 |
| Шлам 10% | 82,3 | +16,2 | 64,9 | +28,5 |

В таблице 7 отражены изменения энергия прорастания и всхожесть кукурузы при взаимодействии со шламом.

Таблица 7

Энергия прорастания и всхожесть кукурузы при взаимодействии со шламом металлургического производства

| Варианты | Кукуруза | | | |
|-------------|------------------------|-------------------------|--------------|-------------------------|
| | Энергия прорастания, % | Отношение к контролю, % | Всхожесть, % | Отношение к контролю, % |
| Контроль | 98 | - | 99 | - |
| Шлам 0,001% | 99 | +1% | 100 | +1% |
| Шлам 0,01% | 100 | +2% | 100 | +1% |
| Шлам 0,1% | 100 | +2% | 100 | +1% |
| Шлам 1,0% | 96 | -2% | 98 | -1% |
| Шлам 10% | 99 | +1% | 100 | +2% |

Как видно из таблицы, существенных отклонений от контроля не обнаружено. Можно отметить, что увеличение концентрации шлама в культивационной среде при проращивании семян кукурузы немного увеличило энергию прорастания и всхожесть семян на вариантах шлам 0,01, 0,1 и 10%.

Далее (таблица 8) анализируются данные по изменению массы проростков кукурузы.

Таблица 8

Масса вегетативной и корневой частей проростков кукурузы при взаимодействии со шламом металлургического производства

| Варианты | Кукуруза | | | |
|-------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Масса вегетативной части, г | Отношение к контролю, % | Масса корневой части, г | Отношение к контролю, % |
| Контроль | 0,0386 | - | 0,0206 | - |
| Шлам 0,001% | 0,0382 | -1% | 0,0186 | -9,7% |
| Шлам 0,01% | 0,0387 | +0,3% | 0,0195 | -5,3% |
| Шлам 0,1% | 0,0405 | +4,9% | 0,0189 | -8,2% |
| Шлам 1,0% | 0,0494 | +27,9% | 0,0276 | +33,9% |
| Шлам 10% | 0,0625 | +61,9% | 0,049 | +69,4% |

Из таблицы 8 видно, что масса 7-дневных проростков также увеличивалась с повышением концентрации, достигнув максимального значения на варианте шлам 10,0%. Отмечено небольшое угнетение на концентрациях 0,001, 0,01 и 0,1%.

При анализе метрических показателей проростков кукурузы наблюдались следующие изменения (таблица 9).

Таблица 9

Длина вегетативной и корневой частей проростков кукурузы при взаимодействии со шламом металлургического производства

| Варианты | Кукуруза | | | |
|-------------|------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | Длина вегетативной части, мм | Отношение к контролю, % | Длина корневой части, мм | Отношение к контролю, % |
| Контроль | 32,4 | - | 42,8 | - |
| Шлам 0,001% | 32,4 | - | 40,8 | -4,7 |
| Шлам 0,01% | 31,2 | -3,7 | 42,0 | -1,9 |
| Шлам 0,1% | 27,2 | -16,0 | 45,5 | +6,3 |
| Шлам 1,0% | 38,3 | +18,2 | 46,4 | +8,4 |
| Шлам 10% | 39,2 | +20,9 | 48,1 | +12,4 |

Длина надземной части 7-дневного проростка кукурузы при взаимодействии с шламом при низких концентрациях до 0,1 % была ниже контрольного значения, а высокие концентрации от 1,0 до 10 % способствовали повышению длины ростка до 20,9 % выше контроля на вариантах 10 %. Длина подземной части проростка кукурузы была также ниже контроля при низких концентрациях шлама, а максимальное ее увеличение наблюдалось при шламе 10 % до 12,4 %.

Таким образом, по отношению к кукурузе максимальную стимуляцию продемонстрировала концентрация шлама 10%. Остальные концентрации в разных случаях могут, как стимулировать, так и подавлять процессы ранней вегетации.

Выводы

Шлам металлургического производства обладает высокой биологической активностью в определенной концентрации (10% коллоидный водный раствор). Это подтверждают исследования, проведенные в лабораторных условиях на зерновых сельскохозяйственных культурах: яровой пшенице, ячмене, кукурузе. Низкие и средние концентрации шлама вызывают меньшую стимуляцию ростовых процессов семян и проростков исследованных сельскохозяйственных культур, а в некоторых случаях вызывают их угнетение.

Результаты лабораторных испытаний биологической активности шлама металлургического производства позволяют продолжить исследования в полевых условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. http://www.uoguelph.ca/news/2010/10/prof_discovers_2.html
2. Lu C.M., Zhang C.Y., Wen J.Q., Wu G.R., Tao M.X. 2002. Research of the effect of nanometer materials on germination and growth enhancement of Glycine max and its mechanism. *Soybean Sci* 21:168–172.
3. Hong F.S., Yang F., Liu C., Gao Q., Wan Z., Gu F., Wu C., Ma Z., Zhou J., Yang P. 2005. Influence of nano-TiO₂ on the chloroplast aging of spinach under light. *Biol Trace Elem Res* 104:249–260., Zheng L., Hong F., Lu S., Liu C. 2005. Effect of nano-TiO₂ on strength of naturally aged seeds and growth of spinach. *Biol Trace Elem Res* 104:83–91.
4. Горбачев А. А. Повышение всхожести семян перца и моркови за счет обработки их ультрадисперсными и сверхтонкими препаратами (УДП) металлов: Дисс. к. с.-х.н. Москва, 2001. 211с.
5. Еськов Е.К., Чурилов Г.И. Влияние обработки семян кукурузы ультрадисперсным порошком железа на развитие растений и аккумуляцию в них химических элементов//Агрэкология. 2011. №10.
6. [электронный ресурс] http://www.agroatlas.ru/ru/content/cultural/Triticum_aestivum_spring_K/.
7. Nedumpara M.J., Moorman T.B., Jayachandran K. Effect of a vesicular-arbuscular mycorrhizal fungus (*Glomus epigaeus*) on herbicide uptake by roots // *Biological and Fertility of Soils*. – 1999. – V.30. – P.75-82.
8. [электронный ресурс] <http://ruf-2.ru/kukuruza>.
9. Складневский Л. Я., Губанов И. А. Лекарственные растения в быту // М.: Россельхозиздат, 1969. 220 с.

Рецензенты: Ховайло Владимир Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры Функциональных наносистем и Высокотемпературных материалов Национального Исследовательского Технологического Университета «МИСиС», Москва

Серов Геннадий Владимирович, доктор технических наук, профессор кафедры Функциональных наносистем и Высокотемпературных материалов Национального Исследовательского Технологического Университета «МИСиС», Москва.