

Фиторемедиация почв, загрязнённых тяжёлыми металлами

© 2009. Р.В. Галиулин¹, д.г.н., с.н.с., Р.А. Галиулина¹, н.с., Б.И. Кочуров², д.г.н., в.н.с.,¹Учреждение Российской академии наук

Институт фундаментальных проблем биологии РАН,

²Учреждение Российской академии наук Институт географии РАН,

e-mail: rauf-galiulin@rambler.ru

Сформулированы методологические особенности фиторемедиации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами. Сущность данного способа заключается в посеве и выращивании на загрязнённых участках специально подобранных видов сельскохозяйственных растений для извлечения тяжёлых металлов корневой системой и накопления их в надземной биомассе, в последующем утилизируемой. Приведены примеры практического применения фиторемедиации, включающей проведение *a priori* специальных вегетационных опытов и *in situ* ремедиации почвы, загрязнённой тяжёлыми металлами.

Methodological phytoremediation peculiarities of soil polluted with heavy metals are formulated. The method consists in sowing and growing specially chosen species of agricultural plants with heavy metals absorbing root-system and heavy metals accumulating over-ground biomass that is to be utilized. Examples are shown of using phytoremediation in practice, including special vegetation experiments *a priori* and heavy metals polluted soil remediation *in situ*.

Ключевые слова: почва, тяжёлые металлы, фиторемедиация, методология, *a priori* вегетационные опыты, *in situ* ремедиация

Key words: soil, heavy metals, phytoremediation, methodology, vegetation experiments *a priori*, remediation *in situ*

Загрязнение почв тяжёлыми металлами, поступающими в составе газопылевых выбросов, атмосферных осадков, загрязнённых промышленными стоками поливных вод, и др. может происходить при 2-х различных сценариях: хронически, постоянно, образуя со временем техногенные геохимические аномалии металлов, а также при аварийных ситуациях, т. е. «залповых» их выбросах. Так, вследствие хронического воздействия свинцовой плавильни (г. Пршибрам, Чехия) содержание кадмия, свинца и цинка в почве достигло соответственно 114, 7040 и 12557 мг/кг, что было в более чем сто и десятки раз выше их предельно допустимых концентраций (ПДК), равных 1, 140 и 200 мг/кг [1]. Аварийный пылевой выброс соединений хрома, характеризовавшийся позеленением цвета снежного покрова на близлежащих территориях, включая и детский сад, был результатом отключения фильтров газоочистки на предприятии «Русский хром» (г. Первоуральск, Свердловская обл.) [2]. Не желая того, человек «свою долю» тяжёлых металлов может получать напрямую со вдыхаемым воздухом или почвенной пылью на урбанизированных территориях, а также через продукты питания, производимые на загрязнённых садово-огородных участках или сель-

скохозяйственных угодьях. Особую опасность на загрязнённых урбанизированных территориях представляет почва и пыль, в частности, игровых площадок. В результате преднамеренного (геофагия) или случайного поглощения детьми загрязнённых почв (в среднем до 135 мг/день, по данным Агентства по охране окружающей среды США) может возрастать содержание тяжёлых металлов в крови [3]. При этом превышение концентрации, например, свинца в крови более 10 мкг/л вызывает нейротоксический эффект. Риск тяжёлых металлов, попадающих в организм человека, состоит также в том, что ряд их соединений характеризуется канцерогенностью. В этой связи чрезвычайно опасными являются газопылевые выбросы металлургических производств, вызывающие повышение заболеваемости и смертности от злокачественных новообразований, среди которых первое место занимает рак лёгких [4]. К числу инициаторов канцерогенного заболевания, возникающего в результате процессов окисления-восстановления в организме или растворения частиц в плазме крови, относят некоторые соединения никеля, цинка, свинца, кадмия и хрома.

В этой связи проблема ремедиации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами, становит-

ся особенно актуальной для территорий, так называемых экологически неблагополучных регионов, к числу которых можно отнести Челябинскую область. Этот регион занимает одно из «ведущих» мест в стране по концентрации промышленного производства, и загрязнение воздушного бассейна и территорий, особенно вокруг предприятий чёрной металлургии, достигает десятки километров [5, 6]. По данным космических съёмок, техногенное загрязнение земель области тяжёлыми металлами охватывает 29,5 тыс. кв. км при её общей площади 87,9 тыс. кв. км.

Между тем известны различные способы ремедиации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами, среди которых особый интерес вызывает их фиторемедиация, что заключается в посеве и выращивании на загрязнённых участках специально подобранных видов сельскохозяйственных растений для извлечения тяжёлых металлов корневой системой и накопления их в надземной биомассе, в последующем утилизируемой [7]. При этом коэффициент накопления тяжёлых металлов растениями, как отношение содержания металлов в растении и почве, повышают посредством внесения в последнюю, так называемых эффекторов фиторемедиации. Способ фиторемедиации считается простым в исполнении, «щадящим» почву и экономически целесообразным по сравнению с механическими и физико-химическими способами. Так, если механические способы связаны со «срезанием» наиболее загрязнённого поверхностного слоя почвы и его размещением на свалках для дальнейшей утилизации (секвестрирование) или перемешиванием с менее загрязнёнными подповерхностными слоями почвы посредством плантажной вспашки, т. е. на глубину > 40 см (разбавление), или его покрытием «привозной» чистой почвой (землевание), то физико-химические способы осуществляются путём промывки почвы специальными реагентами для извлечения из неё тяжёлых металлов (хемоэкстракция) или её ремедиации, посредством воздействия на загрязнённый слой постоянного электрического тока через электроды (электрокинетическая ремедиация).

В настоящее время накоплен значительный объём информации по проблеме фиторемедиации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами, который необходимо было проанализировать, систематизировать и обобщить, чтобы сформировать ясное представление об этом способе ремедиации земель и в дальнейшем его успешно реализовывать на практике [8].

Цель данной работы заключалась в формулировании методологических особенностей фиторемедиации с иллюстрацией результатов практического применения этого способа, включающего проведение *a priori* специальных вегетационных опытов и *in situ* ремедиации почвы, загрязнённой тяжёлыми металлами.

I. Методологические особенности фиторемедиации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами. Анализ, систематизация и обобщение информации по проблеме фиторемедиации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами, позволил сформулировать следующие методологические особенности этого способа.

– Для целей фиторемедиации прежде всего необходимо подобрать определённые виды сельскохозяйственных растений, так как растения-гипераккумуляторы тяжёлых металлов из числа диких видов, такие как ярутка синеватая (*Thlaspi caerulescens*), бурачок стенный (*Alyssum murale*), резуха Галлера (*Cardaminopsis halleri*) и др., которые хотя и накапливают в десятки раз больше металлов, чем обычно обнаруживаемые их количества в растениях, но отличаются низкой скоростью роста и относительно небольшой надземной биомассой. Сельскохозяйственные растения, используемые для ремедиации почвы, должны отличаться высокой скоростью роста и производить большую надземную биомассу, иметь глубоко разрастающуюся корневую систему, высокую сопротивляемость к болезням и вредителям, быть отзывчивыми к обычной агротехнике, удобными для уборки и непривлекательными для домашних и диких животных, чтобы не вызывать случаи интоксикации насыщенной тяжёлыми металлами надземной биомассой.

– Содержание тяжёлых металлов в почве загрязнённого участка, предназначенного для фиторемедиации, должно быть приемлемым для растений, т. е. не вызывать у всходов выраженных фитотоксических симптомов (обесцвечивания, пигментации и пожелтения листьев, задержки роста и др.), что характеризует их толерантность к тяжёлым металлам и, одновременно, способность максимально поглощать последние корневой системой и перемещать в надземную биомассу за счёт потока, создаваемого испарением воды листовой поверхностью растений (эвапотранспирация).

– Для повышения коэффициента накопления тяжёлых металлов в растениях необходимо применять так называемые эффекторы фиторемедиации в виде комплексов из

числа полиаминополиуксусных кислот, таких как этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА), дигидроксиэтилендиаминдиуксусная (ДДДА), диэтилентриаминпентауксусная (ДТПА), этилен-бис(оксиэтилентриамин) тетрауксусная (ЭТТА), этилендиаминдигидроксифенилуксусная (ЭДФА), циклогексан-*транс*-1,2-диаминтетрауксусная (ЦДТА) и другие вещества, которые способны образовывать прочные водорастворимые внутрикомплексные соединения со многими металлами. Комплексоны повышают растворимость, подвижность металлов в почве, а следовательно, их поглощение корневой системой и накопление в надземной биомассе [9]. Считается, что тяжёлые металлы поглощаются растением и транслоцируются в форме комплекса «хелатообразующий агент-металл», так как концентрация этого агента берётся для целей фиторемедиации в значительных миллимолярных количествах, что может изменить систему ионного транспорта в растении [10]. Это явление было продемонстрировано на примере раствора ЭДФА (пурпурного цвета), окрашивающего листья различных растений в пределах 12 ч после его внесения в почву, загрязнённую тяжёлыми металлами. При фиторемедиации комплексоны в виде водных растворов их солей вносят под растения в фазу достижения ими максимальной надземной биомассы, что позволяет повысить коэффициент накопления тяжёлых металлов растениями, а следовательно, сократить время ремедиации почвы. Следует также отметить, что при внесении комплексонов в почву необходимо избегать дождливых дней с целью уменьшения риска загрязнения грунтовых вод тяжёлыми металлами, вследствие возрастания их содержания в почвенном растворе и возможной миграции по почвенному профилю.

– Фиторемедиацию почв, загрязнённых тяжёлыми металлами, необходимо проводить путём кратного посева и возделывания растений в течение одного вегетационного сезона, если, конечно, это позволяют климатические условия, и вплоть до достижения в ней соответствующих санитарно-гигиенических нормативов, т. е. ПДК или ОДК (ориентировочно допустимых концентраций). При этом экономически целесообразным для фиторемедиации считается период продолжительностью 5-10 лет. В каждом случае фиторемедиация завершается жатвой, сбором и утилизацией загрязнённой тяжёлыми металлами надземной биомассы растений, так как уборка всей корневой биомассы, первоначально насыщаемой тяжё-

лыми металлами, затруднительна. Надземная биомасса растений в дальнейшем может быть использована для извлечения из неё цветных металлов, т. е. повторного их использования (рекуперация), путём её предварительного высушивания, озоления и последующей специальной обработки.

– В целом *in situ* фиторемедиация почв, загрязнённых тяжёлыми металлами, складывается из следующих основных стадий и процессов: выращивание определённого вида сельскохозяйственного растения с соответствующим агротехническим подходом; внесение в почвы хелатообразующего агента для увеличения растворимости и подвижности металлов; поглощение растворённых металлов корневой системой растения; транслокация растворённых металлов в надземную биомассу растения; концентрирование металлов в растении за счёт испарения влаги (рис.) [11].

II. Примеры фиторемедиации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами. Обычно *in situ* фиторемедиации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами, предшествует предварительное обследование участка на уровень его загрязнённости, отбор почвенных образцов для



Рисунок. Фиторемедиация почв, загрязнённых тяжёлыми металлами: 1 – выращивание растений; 2 – внесение в почву хелатообразующего агента; 3 – поглощение растворённых металлов корневой системой; 4 – транслокация растворённых металлов в надземную биомассу; 5 – концентрирование металлов в растении [11].

проведения *a priori* специального вегетационного опыта с определённым видом сельскохозяйственного растения и эффектора фиторемедиации, что позволяет заранее проверить потенциал ремедиации загрязнённых почв.

Пример № 1. Классическим примером реализации *in situ* фиторемедиации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами, можно считать работу [12], когда в качестве объекта ремедиации был взят участок площадью ~ 420 кв. м, содержащий свинец в пределах 200-1800 мг/кг, на территории заброшенного завода в г. Трентон (шт. Нью-Джерси, США), где ранее было налажено производство аккумуляторов. Экологический риск данного участка заключался в возможности хронического эолового (ветрового) переноса почвенной пыли, загрязнённой свинцом, инициирующим рак лёгких, на близко расположенные школы, церкви и жилые дома.

На первом этапе отбирались образцы почвы с глубины 0–15 см для оценки уровня содержания свинца и проведения вегетационного опыта с горчицей сизой или сарептской (*Brassica juncea*) продолжительностью 4 недели. Выбор горчицы не случаен, так как этот вид растения широко используется в исследованиях по фиторемедиации почв, загрязнённых тяжёлыми металлами. В качестве эффектора фиторемедиации использовалась также наиболее часто применяемая в экспериментах ЭДТА в дозах 2,5, 5,0 и 10 ммоль/кг, вносимая в почву спустя 3 недели роста и развития горчицы. Было установлено, что горчица способна поглощать из почвы существенные количества свинца. При этом концентрация металла в надземной биомассе растения достигала наибольшего значения (5400 мг/кг) при применении ЭДТА в дозах 2,5 и 5,0 ммоль/кг по сравнению с 10 ммоль/кг.

На втором этапе дважды, до и после фиторемедиации, отбирались образцы почвы послойно (0–15, 15–30 и 30–45 см) по условной сетке (3×3 м) для представления результатов анализа пространственного распределения свинца в виде картосхемы. Затем почва удобрялась, фрезеровалась на глубину до 10–15 см до посева горчицы и в почвенный профиль помещались тензиометры на различных глубинах (15, 30, 60 и 90 см) для контроля содержания влаги. Через стационарные надземные опрыскиватели производилось увлажнение почвы для компенсации потери воды растениями при эвапотранспирации, а также внесение раствора ЭДТА в дозе 200 ммоль/кв. м. Надземная биомасса горчицы скашивалась

через 6 недель роста и развития растений. Затем почва фрезеровалась на глубину до 10 см, и ещё дважды осуществлялся посев горчицы и сбор её надземной биомассы. В целом фиторемедиация продолжалась с апреля по сентябрь месяцы, и в результате средняя концентрация свинца в поверхностном слое почвы (0–15 см) уменьшилась на 13% от 429 до 373 мг/кг, что, по мнению авторов, явилось обнадеживающим результатом. Следует также отметить, что содержание свинца в подповерхностных слоях почвы не возрастало в условиях применения ЭДТА, как вещества увеличивающего растворимость и подвижность металла, что было важно с точки зрения риска загрязнения им грунтовых вод.

Пример № 2. При планировании проведения фиторемедиации в больших масштабах, особенно на загрязнённых тяжёлыми металлами сельскохозяйственных угодьях, также целесообразно *a priori* оценить её потенциал посредством постановки специальных вегетационных опытов с разными почвами, тяжёлыми металлами и дозами эффекторов фиторемедиации. С этой целью нами были проведены исследования с горчицей сизой на выщелоченном чернозёме из сельскохозяйственного угодья, находящегося в импактной зоне, т. е. в районе техногенного влияния г. Челябинска [13]. Как известно, выщелоченные чернозёмы Челябинской области, являясь преобладающими почвами лесостепи на большей её территории (от 56 до 54 параллели), имеют огромное значение для сельскохозяйственного производства. В данном случае риск состоял в загрязнении воздушного бассейна и территорий, включая садово-огородные участки и сельскохозяйственные угодья, газопылевыми выбросами предприятий чёрной и цветной металлургии, машиностроения и энергетики, распространяющимися на значительные расстояния.

В опыте моделировалась ситуация, связанная с накоплением меди и никеля в течение нескольких лет в почве под влиянием газопылевых выбросов. Выбор меди и никеля не случаен, так как эти вещества наряду с хромом, цинком, свинцом и кадмием относятся к секстету основных металлических загрязнителей почв. Экологический риск загрязнения этими металлами окружающей среды состоит в том, что некоторые соединения меди вызывают у людей и животных злокачественные опухоли кожи, а никель – опухоли носа, придаточных пазух, лёгких, желудка и кишечника.

Для вегетационного опыта почву предварительно обрабатывали солями меди и никеля

Литература

(по 100 мг/кг), затем производили посев семян горчицы. Спустя 7,5 недели, по достижении горчицей максимальной надземной биомассы, в почву вносили ЭДТА в виде водного раствора её натриевой соли в дозах от 1 до 10 ммоль/кг и через 1 неделю растения срезали, высушивали и анализировали в них содержание меди и никеля. Анализы проводили и в почвенных пробах, отобранных до и после фиторемедиации. Как оказалось, с увеличением дозы ЭДТА коэффициенты накопления тяжёлых металлов, а следовательно, потенциал ремедиации почвы возрастали относительно контроля (без внесения ЭДТА) для меди в 2,8-43,6 раза, для никеля – в 1,8-25,3 раза. Для оценки эффективности фиторемедиации были проведены соответствующие расчёты с использованием экспоненциальной зависимости, т. е. период достижения фоновой концентрации меди и никеля вычисляли по формуле:

$$t = \ln(y_0/y)/k,$$

где y_0 – искусственно созданная концентрация металла в почве; y – фоновая концентрация металла в почве; k – константа скорости убыли содержания металла в почве.

Было установлено, что кратность посева и выращивания горчицы с применением ЭДТА значительно сокращает время ремедиации почвы, загрязнённой тяжёлыми металлами. Так, при однократном посеве и выращивании растения время достижения фоновых концентраций меди (31,6 мг/кг) и никеля (63,5 мг/кг) при внесении в почву ЭДТА в дозах 1–10 ммоль/кг уменьшалось относительно контроля (без внесения ЭДТА) соответственно от 14,9 и 22,5 года до 7,4–5,8 и 8,8-6,9 года. В целом двукратный посев и выращивание горчицы в течение одного вегетационного сезона может позволить в два раза сократить время ремедиации почвы, загрязнённой тяжёлыми металлами, т. е. для меди от 14,9–5,8 до 7,4–2,9 года, для никеля от 22,5–6,9 до 11,3–3,4 года.

В заключение следует отметить, что насущной задачей сегодняшнего дня является крупномасштабная реализация способа фиторемедиации на территориях экологически неблагоприятных регионов с целью создания условий для безопасного проживания населения, а также планомерного возвращения загрязнённых дефицитных пахотных земель в севообороты после их ремедиации с помощью растений. Однако осуществление фиторемедиации, как и любого другого способа ремедиации почв, имеет смысл при условии полного прекращения массивированного техногенного загрязнения земель тяжёлыми металлами.

1. Mikanova O., Kubat J., Mikhailovskaya N., Voros I., Biro B. Influence of heavy metal pollution on some soil-biological parameters in the alluvium of the Litavka river // Rostlinna Vyroba. 2001. V. 47. № 3. P. 117–122.
2. Ованесянц А.М., Красильникова Т.А., Летников Б.С. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в ноябре 2004 г. // Метеорология и гидрология. 2005. № 2. С. 99–103.
3. Mercier G., Duchesne J., Carles-Gibergues A. A simple and fast screening test to detect soils polluted by lead // Environmental Pollution. 2002. V. 118. P. 285–296.
4. Уральшин А.Г. Особенности медико-демографических показателей, характеризующих состояние населения, отдельных городов Челябинской области // Проблемы экологии Южного Урала. 1995. № 2. С. 39–43.
5. Новосёлов А.В. Угрозы экологической безопасности Челябинской области и деятельность органов управления // Проблемы экологии Южного Урала. 1998. № 1. С. 29–41.
6. Грибовский Г.П., Грибовский Ю.Г., Плохих Н.А. Биогеохимические провинции Урала и проблемы техногенеза // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы. Тр. Биогеохимической лаборатории. М.: Наука, 2003. Т. 24. С. 174–187.
7. Galiulin R.V., Bashkin V.N., Galiulina R.A., Kucharski R. Airborne soil contamination by heavy metals in Russia and Poland, and its remediation // Land Contamination a. Reclamation. 2002. V. 10. № 3. P. 179–187.
8. Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. Фитоэкстракция тяжёлых металлов из загрязнённых почв // Агрехимия. 2003. № 3. С. 77–85.
9. Galiulin R.V., Bashkin V.N., Birch P., Kucharski R. Influence of phytoextraction effectors on the ferment activity of heavy metal polluted soil // Land Contamination a. Reclamation. 1999. V. 7. № 2. P. 133–141.
10. Huang J.W., Chen J., Berti W.R., Cunningham S.D. Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chelates in lead phytoextraction // Environmental Science a. Technology. 1997. V. 31. № 3. P. 800–805.
11. Dushenkov S., Kapulnik Y., Blaylock M., Sorochinsky B., Raskin I., Ensley B. Phytoremediation: a novel approach to an old problem // Global Environmental Biotechnology. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1997. P. 563–572.
12. Blaylock M.J., Elless M.P., Huang J.W., Dushenkov S.M. Phytoremediation of lead-contaminated soil at a New Jersey Brownfield site // Remediation. 1999. V. 9. № 3. P. 93–101.
13. Галиулин Р.В., Галиулина Р.А., Возняк В.М. Фитоэкстракция меди и никеля из загрязнённого выщелоченного чернозёма // Агрехимия. 2004. № 12. С. 36–40.

Работа выполнена в рамках проекта № 01-05-96414, P2001 Урал, поддержанного грантом Российского фонда фундаментальных исследований совместно с Правительством Челябинской области.