

Ремедиация грунтов, загрязнённых ртутьсодержащими отходами

© 2021. А. Н. Федосеев, аспирант,

А. С. Макарова, д. т. н., профессор,

А. Ю. Кушу, магистрант,

Российский химико-технологический университет

им. Д. И. Менделеева,

125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9,

e-mail: Andrew7080@yandex.ru

В Стратегии экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 г., утверждённой Указом Президента Российской Федерации от 19.04.2017 № 176, отмечено, что состояние окружающей среды на территории Российской Федерации оценивается как неблагоприятное по экологическим параметрам. Одной из наиболее загрязнённых территорий в результате антропогенной деятельности человека является территория городского округа г. Усолье-Сибирское Иркутской области, где в настоящее время присутствует значимое количество ртутьсодержащих отходов и загрязнённых ртутью грунтов.

Одним из способов снижения негативного воздействия на окружающую среду таких территорий при условии, что незначительному ртутному загрязнению (до превышения предельно-допустимой концентрации (ПДК) в 100 раз) подвержены большие территории, может быть стабилизация ртути *in situ*.

Образцы грунтов, отобранных с территории городского округа г. Усолье-Сибирское, содержали хром, никель и медь более чем в 10 раз выше ПДК, а ртуть – более чем в 100 раз. Установлено, что коэффициент транслокации ртути в растения горчицы белой (*Sinapis alba*) и клевера ползучего (*Trifolium repens*) уменьшается до 3 раз при использовании гиббереллиновых и ауксиновых кислот в качестве химических добавок в загрязнённый грунт. Полученные результаты свидетельствуют о возможности их использования в качестве вспомогательных компонентов при ремедиации почв для достижения допустимого уровня содержания ртути, установленного органами санитарно-эпидемиологического надзора с целью охраны растительного и животного мира, сохранения естественных экосистем.

Ключевые слова: ртутьсодержащие отходы, ремедиация почв, стабилизация *in situ*, загрязнение почв.

Remediation of territories contaminated with mercury waste

© 2021. A. N. Fedoseev ORCID: 0000-0003-1136-3926[†]

A. S. Makarova ORCID: 0000-0001-8097-4515[†], A. Yu. Kushu ORCID: 0000-0003-4018-015X[†]

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,

9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047,

e-mail: Andrew7080@yandex.ru

In the Environmental Safety Strategy of the Russian Federation for the period up to 2025, approved by Decree of the President of the Russian Federation No. 176 dated April 19, 2017, it is noted that the state of the environment in the territory of the Russian Federation is assessed as unfavorable in terms of environmental parameters. One of the most polluted places, as a result of modern human activities, is located on the territory of the urban district of Usolye-Sibirskoye, Irkutsk region, where at present there is a significant amount of mercury-containing waste and mercury-contaminated soils.

One of the ways to reduce the negative impact on the environment of such areas, provided that large areas are subject to insignificant mercury pollution (up to 100 times over the maximum permissible concentration (MPC)), can be stabilization of mercury *in situ*.

The paper presents the data obtained on the content of heavy metals in a soil sample from the territory of the urban district of Usolye-Sibirskoye (the concentration of chromium, nickel and copper is exceeded by more than 10 times, and mercury by more than 100 times). It was found that the coefficient of mercury translocation in plants, white mustard (*Sinapis alba*) and creeping clover (*Trifolium repens*), decreases by 3 times when gibberellic and auxinic acids are used as chemical additives in the soil. The results obtained indicate the possibility of their use as auxiliary components in soil remediation to achieve the permissible level of mercury content established by the sanitary and epidemiological supervision authorities in order to protect flora and fauna, preserve natural ecosystems.

Keywords: mercury-containing waste, soil remediation, *in situ* stabilization, soil pollution.

В современном мире в результате хозяйственной деятельности оказалось большое количество территорий, загрязненных тяжёлыми металлами (ТМ) и, в частности, ртутью. Такие территории существуют в Китае [1], Кении [2], Португалии [3] и многих других странах.

Одна из таких территорий в Российской Федерации – это территория «Усольехимпром» городского округа г. Усолье-Сибирское, расположенного в Иркутской области на берегу реки Ангара [4].

Здесь располагалось производство хлора и каустической соды путём электролиза водного раствора хлорида натрия на электролизёрах с диафрагмой и ртутным катодом. Сегодня на этом месте накоплено значительное количество ртутьсодержащих отходов, включая загрязнённые грунты. По оценкам экспертов за период работы цеха ртутного электролиза в окружающую среду поступило более 1350 т ртути. Под корпусом цеха ртутного электролиза образовано техногенное месторождение металлической ртути с запасами 100 до 350 т. В зону риска ртутного загрязнения входят г. Усолье-Сибирское (90 тыс. человек), территории Усольского, Балаганского, Куйтунского, Зиминского районов (около 17 тыс. человек), а также муниципальное образование «город Свирск» (14 тыс. человек) [5]. Причём большая часть этих территорий загрязнена ртутью на уровне до 100 ПДК. При таком содержании ртути в отходах, и учитывая размеры загрязнённых территорий (около 600 га), извлечение ртути становится не рентабельным и даже невозможным. В подобных случаях в мире используется стабилизация зоны загрязнения (иммобилизация *in situ* [6–8]) и снижение подвижности, а также биологической доступности загрязнителей, в том числе ТМ [9].

Процессы иммобилизации металлов *in situ* в грунте можно ускорить за счёт добавления стабилизаторов, использования микроорганизмов (биологическая иммобилизация *in situ*) и растений (фитостабилизация).

Учитывая вышеизложенное, для ремедиации слабо загрязнённых ртутью грунтов территорий городского округа г. Усолье-Сибирское, было предложено использовать стабилизацию как химическими методами, так и фитостабилизацию.

В модельных опытах было показано, что химическая иммобилизация ртути серой, пиритом или смесью пирита с серой с образованием сульфида ртути идёт при нормальных условиях и может составлять до 99% [10–11].

Фитостабилизация – перевод веществ из растворимой формы в нерастворимую в корневой зоне растений [12]. Успешное использование *Miscanthus giganteus* для фитостабилизации ртути описано в работе учёных Загребского университета [12]. Учёными университета Бабеша-Бойяи [13] для фитостабилизации ртути в грунте за счёт её накопления в корнях растений использовали *Festuca rubra*, *Poa pratensis*, *Armoracia lapathifolia*, *Helianthus tuberosus* и различные виды *Salix*. Однако подходы к стабилизации ртути в грунте и их эффективность исследованы и описаны недостаточно. В настоящее время для повышения фитостабилизации широко используются различные химические добавки, оказывающие положительное влияние на данный процесс.

Целью работы являлось исследование эффективности использования химических добавок в грунт для фитостабилизации ртути корнями растений горчицы белой (*Sinapis alba*) и клевера ползучего (*Trifolium repens*).

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлись загрязнённые ртутью грунты. Оценка влияния внесения химических добавок в почву на способность растений к росту и развитию, проводилась на образцах (дерновокарбонатные почвы), отобранных на территории «Усольехимпром» городского округа г. Усолье-Сибирское Иркутской области, расположенного на левом берегу реки Ангары в зоне серых лесных глееватых и глеевых почв.

Для оценки эффективности влияния различных химических добавок на процесс фитостабилизации ртути использовали модельные грунты, искусственно загрязнённые ртутью. Модельные грунты готовили путём внесения в грунт водного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (35,91 мг/кг грунта, что эквивалентно 10 ПДК ртути в почве).

Для проведения вегетационных опытов, вегетационные сосуды объёмом 1 л заполняли универсальным грунтом (марка «Селигер агро») по 600 г в каждый, грунт обильно поливали дистиллированной водой, влажность почвы составила 60%. Опыты проводили в трёхкратной повторности. В грунт контрольного варианта нитрат ртути не вносили.

Для экспериментов использовали горчицу белую (*Sinapis alba*) и клевер ползучий (*Trifolium repens*), которые распространены по всей территории России, кроме северных районов.

В одну половину вегетационных сосудов высевали семена горчицы белой (*S. alba*) в количестве 60 шт. на сосуд; в другую – семена клевера ползучего (*T. repens*) в количестве 20 шт. Затем их присыпали грунтом массой 10 г и поливали 50 мл дистиллированной воды. Выращивание растений проводили в естественных условиях. На 12-й, 20-й и 28-й дни после посадки семян в грунт вносили в качестве химических добавок:

1) химически чистую дикалиевую соль оксиэтилидифосфоновой кислоты ($K_2OЭДФ$), синтезированную в НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА (0,57 мг/л воды и вносили из расчёта 18,3 мл/кг грунта);

2) химически чистую моноэтаноламиную соль битиоуксусной кислоты (МЭБТА), синтезированную в НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА (110 мг/л воды и вносили 30 мл/кг грунта);

3) натриевые соли гиббереллиновых кислот (ГК) в виде препарата «Завязь» (200 мг/л воды с помощью пульверизатора распыляли до появления капель на поверхности листьев растений);

4) ауксины в форме индолилмасляной кислоты (ИМК) в виде препарата «Корневин» (700 мг/л воды и вносили 16,67 мл/кг грунта).

При выборе концентраций химических добавок ориентировались на результаты ранее проведённых исследований [15, 16]. При выращивании клевера ползучего (*T. repens*) использовали добавки $K_2OЭДФ$, ГК и ИМК; а при выращивании горчицы белой (*S. alba*) – МЭБТА, ГК и ИМК.

На 60-й день после посадки семян растения извлекали из сосудов, отмывали водой корни от частиц грунта, делили на побеги и корни.

Содержание ртути в побегах и корнях растений определяли масс-спектральным методом с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Далее определяли коэффициент транслокации, который показывает степень переноса ионов металлов в наземные органы растений и определяется как отношение концентрации поглощаемого элемента в надземной части растения к его концентрации в корнях.

Содержание тяжёлых металлов в образце грунта, отобранного на территории «Усольехимпром» городского округа г. Усолье-Сибирское, определяли в соответствии с отраслевым стандартом НСАМ № 499-АЭС/МС «Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами».

Результаты полученных данных были статистически обработаны в программе Microsoft Excel. В таблицах приведены средние арифметические значения и стандартные ошибки средней, достоверность различий оценивали по критерию Стьюдента.

Результаты и обсуждение

Результаты определения ТМ в образце грунта, отобранного около бывшего завода ртутного электролиза, представлены в таблице 1.

Полученные данные указывают на превышения ПДК по содержанию большинства ТМ более чем в 10 раз, а ртути – более чем в 100 раз.

В результате исследования возможности использовать фитостабилизацию в грунте за счёт её накопления корнями растений *S. alba* установлено, что наличие ТМ, описанных в таблице 1, оказывают существенное влияние

Таблица 1 / Table 1

Содержание тяжёлых металлов в образце почвы с территории «Усольехимпром» городского округа г. Усолье-Сибирское / The content of heavy metals in a soil sample from the territory of "Usoliekhimprom" of the urban district of Usolye-Sibirskoye

Элемент / Element	C, мкг/г / C, µg/g	ПДК в почве, мкг/г / MPC in soil, µg/g
V	81,1±0,2	150*
Cr	77,2±0,4	6
Co	13,1±0,2	5
Ni	71,8±0,3	4
Cu	59,5±0,4	3
Zn	60,6±0,4	23
Hg	220±0,7	2,1*
Pb	59,7±0,2	32*

Примечание: * – валовое содержание элемента, для остальных элементов указано содержание подвижных форм.
Note: * – gross content of an element, for other elements the content of mobile forms is indicated.

Таблица 2 / Table 2

Биометрические параметры растений горчицы белой (*Sinapis alba*)
Biometric parameters of white mustard (*Sinapis alba*)

Образец Sample	Высота растений, см Plant height, cm	Длина корней, см Root length, cm	Биомасса растений, г Plant biomass, g
Грунт с территории городского округа г. Усолье-Сибирское Soil from the territory of the urban district of Usolye-Sibirskoye	5,8±0,3	5,3±0,3	1,0±0,1
Грунт без превышения ПДК _{Hg} в почве Soil – without exceeding the MAC _{Hg} in the soil	9,1±0,5*	7,4±0,4*	1,6±0,1

Примечание: * – Различия являются статистически достоверными при $p < 0,05$.
Note: * – Differences are statistically significant at $p < 0.05$.

Таблица 3 / Table 3

Результаты исследования влияния химических добавок на процесс транслокации ртути
Results of a study of the effect of chemical additives on the translocation process

№ No.	Химическая добавка Chemical additive	Содержание ртути в побегах, C ₁ (Hg), мкг/г The content of mercury in the shoots, µg/g C ₁ (Hg)	Содержание ртути в корнях, C ₂ (Hg), мкг/г The content of mercury in the roots, µg/g C ₂ (Hg)	Коэффициент транслокации ртути Mercury translocation coefficient C ₁ (Hg)/C ₂ (Hg)
1	Ртуть Mercury	90,1±0,3	488±25	0,19±0,01
2	Ртуть + K ₂ OЭДФ Mercury + K ₂ HEDP	100,0±0,5*	531±25*	0,19±0,01
3	Ртуть + K ₂ OЭДФ + ГК + ИМК Mercury + K ₂ HEDP + GA + IBA	38,1±0,3	536±30	0,07±0,01
4	Ртуть Mercury	7,6±0,4	32,1±0,2	0,24±0,01
5	Ртуть + МЭБТА Mercury + MEDBA	8,9±0,5*	16,8±0,3*	0,53±0,02
6	Ртуть + МЭБТА + ГК + ИМК Mercury + MEDBA + GA + IBA	6,9±0,3	84,9±0,3	0,08±0,01

Примечание: * – достоверное различие вариантов при $p < 0,05$ для варианта № 2 (сравнивали с № 1) и для варианта № 5 (сравнивали с № 4).

Note: K₂HEDP – double-substituted potassium salt of HEDP; MEDBA – monoethanolamine salt of dithiobioacetic acid; GA – gibberellic acid; IBA – indolylbutyric acid; * – significant difference between options at $p < 0.05$ for option No. 2 (compared with No. 1) and for option No. 5 (compared with No. 4).

на рост и развитие растений (табл. 2), но не приводят к их тотальной гибели.

Результаты исследования эффективности влияния различных добавок на процесс фитостабилизации ртути в модельных грунтах, искусственно загрязнённые ртутью, представлены в таблице 3.

При загрязнении ртутью грунта без использования химических добавок происходит значительный перенос ртути (табл. 3) в надземную часть растений *S. alba* и *T. repens*,

что свидетельствует о низкой способности самих растений фитостабилизировать ртуть в корнях.

Существует несколько исследований, в которых показано, что фитогормоны и рострегулирующие добавки оказывают положительное влияние на прирост биомассы, в том числе за счёт снижения стрессовых реакций, связанных с токсичностью металла [17], что, в свою очередь, приводит к увеличению количества фитоэкстрагированного металла из почвы.

Использование комбинаций $K_2OЭДФ + ГК + ИМК$ и $МЭБТА + ГК + ИМК$, показало наибольшую эффективность для фитостабилизации ртути, за счёт накопления корнями растений горчицы белой и клевера ползучего. Коэффициент транслокации уменьшился в 3 раза по сравнению с грунтом без внесения химических добавок.

Полученные в ходе исследования результаты сходны с данными других авторов. Так, в работе [48] установлено увеличение поглощения ртути (на 280%) при комбинированном применении хелатирующего агента – соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и регуляторов роста.

Заключение

В результате проведённых работ было установлено, что фитостабилизация ртути за счёт её накопления корнями растений может быть успешно использована как дополнительный этап стабилизации ртути *in situ* при ремедиации загрязнённых территорий городского округа г. Усолье-Сибирское при загрязнении почв ртутью до 100 ПДК и наличии дополнительного незначительного полиметаллического загрязнения (превышение содержания ТМ в почве до 10 ПДК). Использование в качестве химических добавок гиббериллиновых и ауксиновых кислот оказывает выраженное положительное действие на процесс фитостабилизации за счёт снижения поступления ртути в наземные органы растений до 300%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ имени Д.И. Менделеева (проект № 3-2020-039).

References

- Zhang L., Wong M.H. Environmental mercury contamination in china: sources and impacts // *Environment International*. 2007. V. 33. P. 108–121. doi: 10.1016/j.envint.2006.06.022
- Okang' O.B., Carbonell G., Anguyo H.K., Patel J.P., Torrijos M., Martín J.A.R. Impact of gold mining associated with mercury contamination in soil, biota sediments and tailings in Kenya // *Environmental Science and Pollution Research*. 2014. V. 21. P. 12426–12435. doi: 10.1007/s11356-014-3190-3
- Inácio M.M., Pereira V., Pinto M.S. Mercury contamination in sandy soils surrounding an industrial emission source (Estarreja, Portugal) // *Geoderma*. 1998. V. 85. P. 325–339. doi: 10.1016/S0016-7061(98)00027-5

- Starostina V.Yu. Assessment of territorial impact of industrial mercury pollution and proposal for its solution // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. V. 687. Article No. 066040. doi: 10.1088/1757-899X/687/6/066040

- Electronic fund of legal and normative-technical documents – On approval of the state program of the Irkutsk region “Environmental protection” for 2014–2020 [Internet resource] <https://docs.cntd.ru/document/460206865> (Accessed: 24.07.2021).

- Zhang Y., Zhang H., Wang M., Zhang Z., Marhaba T., Sun C., Zhang W. *In situ* immobilization of heavy metals in contaminated sediments by composite additives of hydroxyapatite and oxides // *Environmental Earth Sciences*. 2019. V. 78. Article No. 94. doi: 10.1007/s12665-019-8085-7

- Rada E.C., Andreottola G., Istrate I.A., Viotti P., Conti F., Magaril E.R. Remediation of soil polluted by organic compounds through chemical oxidation and phytoremediation combined with DCT // *Int J Environ Res Public Health*. 2019. V. 16. Article No. 3179. doi: 10.3390/ijerph16173179

- Devasena M., Nambi I.M. *In situ* stabilization of entrapped elemental mercury // *Journal of Environmental Management*. 2013. V. 130. P. 185–191. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.08.066

- Mitoma Y., Simion A., Simion C. Dual soil decontamination procedures // *Soil Contamination – Current Consequences and Further Solutions*. In Tech. 2016. P. 233–251. doi: 10.5772/65335

- Makarova A.S., Fedoseev A.N. Stabilization of mercury from mercury-containing waste using sulfur and pyrite // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 81–85 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4304-2020-4-081-085

- Makarova A.S., Yarovaya O.V., Fedoseev A.N., Yakubovich L.M. Development of a technology for immobilizing mercury in solid mercury-containing wastes // *Cleaner Engineering and Technology*. 2020. Article No. 100030. doi: 10.1016/j.clet.2020.100030

- Kireeva N.A., Grigoriadi A.S., Bagautdinov F.Ya. Phytoremediation as a way to cleanse soils contaminated with heavy metals // *Theoretical and Applied Ecology*. 2011. No. 3. P. 4–10 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4304-2011-3-004-010

- Zgorelec Z., Bilandzija N., Knez K., Galic M., Zuzul S. Cadmium and mercury phytostabilization from soil using *Miscanthus × giganteus* // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. Article No. 6685. doi: 10.1038/s41598-020-63488-5

- Tiodar E.D., Văcar C.L., Podar D. Phytoremediation and microorganisms-assisted phytoremediation of mercury-contaminated soils: challenges and perspectives // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2021. V. 18. Article No. 2435. doi: 10.3390/ijerph18052435

- Makarova A., Nikulina E., Avdeenkova T., Pishaeva K. The improved phytoextraction of heavy metals and the growth of *Trifolium repens* L.: The role of K_2HEDP and plant growth regulators alone and in combination //

Sustainability (Switzerland). 2021. V. 13. P. 1–18. doi: 10.3390/su13052432

16. Makarova A.S., Nikulina E.A., Tsirulnikova N.V., Avdeenkova T.S., Pishaeva K.V., Glinushkin A.P., Podkovyrov I.Yu. Screening of various chemical additives, including S-containing complexions to enhance phytoextraction of mercury by white creeping clover (*Trifolium repens* L.) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021. V. 663. Article No. 012041. doi: 10.1088/1755-1315/663/1/012041

17. Bulak P., Walkiewicz A., Brzezińska M. Plant growth regulators-assisted phytoextraction // *Biologia Plantarum*. 2014. V. 58. P. 1–8. doi: 10.1007/s10535-013-0382-5

18. Hadi F., Bano A., Fuller M.P. The improved phytoextraction of lead (Pb) and the growth of maize (*Zea mays* L.): The role of plant growth regulators (GA₃ and IAA) and EDTA alone and in combinations // *Chemosphere*. 2010. V. 80. P. 457–462. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.020